

Entwicklung und Einsatz einer DRIFTS-Meßzelle zur In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Gasphasenoxidationen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Kai Krauß
aus Aschaffenburg

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. K. P. Dinse
Tag der Einreichung:	09. März 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	15. Mai 2000

Darmstadt 2000

D 17

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.01.1997 bis zum 07.03.2000 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die sehr gute Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie sein großes Engagement.

Herrn Dipl.-Ing. A. Drochner (TU Darmstadt), der neben seiner unermüdlichen Diskussionsbereitschaft, maßgeblich an der Entwicklung der neuen DRIFTS-Meßzelle beteiligt war.

Den Herren Dr.-Ing. H. Böhnke, Dipl.-Ing. M. Fehlings, Dr.-Ing. J. Petzoldt (alle TU Darmstadt) sowie Dr. G. Mestl (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin) und Dr. R. Süttinger (BASF AG Ludwigshafen), die durch ihre Diskussionsbereitschaft viel zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern der Werkstätten für die tatkräftige Unterstützung bei dem Aufbau der Versuchsanlagen und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. R. Wendel für die Unterstützung bei dem Bau der neu entwickelten DRIFTS-Meßzelle.

Den Mitarbeitern des AK Vogel und AK Gaube für die stete Hilfsbereitschaft.

Schließlich Herrn Dipl.-Ing. B. Gödde (TU Darmstadt) für die Einführung in und die vielen Tips zur Nutzung von *Gaussian* 98.

Darüber hinaus danke ich der BASF AG Ludwigshafen und dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin für die Bereitstellung der Katalysatoren und dem BMBF für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens „Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden: Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur“ (FKZ: 03D0058C0).

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern dafür danken, daß sie mir das Studium der Chemie ermöglichten und damit den Weg für diese Arbeit ebneten.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen, veröffentlicht oder zur Patentierung angemeldet:

- Böhling, R.; Drochner, A.; König, D.; Krauß, K.; Vogel, H. „Application of Temperature- and Concentration-Programmed Reactions for the Characterization of Heterogeneous Catalysts“ *Poster auf dem 1. NICE Workshop „Catalyst Testing and Characterisation“ der DECHEMA, 24. / 25. Juni 1997* in Frankfurt am Main.
- „DRIFT-Spektroskopie zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen“, *Vortrag im Rahmen des Seminars des Instituts für Chemische Technologie der TU Darmstadt, 03. November 1998.*
- „DRIFT-Spektroskopie zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen“, *Vortrag auf dem FTIR-Workshop der Firma BIO-RAD in Rüsselsheim, 25. Februar 1999.*
- Patentanmeldung einer neu entwickelten DRIFTS-Zelle, **09. März 1999** beim DPMA München.
- Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. „Entwicklung einer neuen Meßzelle für die In-situ-DRIFT-Spektroskopie heterogen katalysierter Reaktionen“, *Poster auf dem XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 17. bis 19. März 1999* in Friedrichroda.
- Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. „DRIFT-Spektroskopie zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen“, *GIT Laborfachzeitschrift 1999, 43(5), 476 - 479.*
- Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. „Eine neue DRIFTS-Meßzelle zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen“, *Chem. Ing. Tech. 1999, 71(8), 861 - 864.*
- Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. „A New DRIFTS-Cell for the In-Situ-Investigation of Heterogeneously Catalyzed Reactions“, *Chem. Eng. Tech. 2000, 23(4), 319 - 322.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung und Motivation	4
3	Theoretischer Teil	7
3.1	Herstellung und Verwendung von Acrolein, Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure	7
3.1.1	Methacrolein	7
3.1.2	Methacrylsäure	8
3.1.3	Acrolein.....	11
3.1.4	Acrylsäure	12
3.2	Heterogene Katalyse	16
3.2.1	Allgemeine Grundlagen über Katalysatoren	16
3.2.2	Der Mars-van Krevelen-Mechanismus	20
3.2.3	Der remote-control-Mechanismus	22
3.2.4	Mo-V-W-Mischoxidkatalysatoren	24
3.2.5	Heteropolysäurekatalysatoren	27
3.2.6	Charakterisierung von Katalysatoren.....	31
3.3	IR-Spektroskopie heterogen katalysierter Reaktionen.....	32
3.3.1	Grundlagen von Transmissions- und DRIFT-Spektroskopie.....	32
3.3.2	Transmissions- und DRIFT-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse...	39
3.4	IR-Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen	41
3.4.1	Allgemeines.....	41
3.4.2	Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure	42
3.4.3	Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.....	50
3.5	<i>Gaussian</i> 98.....	52
4	Experimentelle Vorgehensweise	54
4.1	Aufbau des Spektrometers und des Praying-Mantis-Zusatzes für die Aufnahme von DRIFT-Spektren.....	54
4.2	Aufbau der Meßzellen für die DRIFT-Spektroskopie	58
4.2.1	Meßzelle für Temperaturreampen.....	58
4.2.2	Meßzelle für stationäre In-situ-Untersuchungen.....	61
4.2.3	Vergleich der Anwendungsgebiete der beiden Meßzellen.....	65
4.3	Aufbau des Gasversorgungssystems der DRIFTS-Zellen.....	68

4.4	Kopplung eines Differentialkreislaufreaktors mit der neu konstruierten DRIFTS-Zelle	71
4.5	Temperaturprofile der DRIFTS-Zellen	72
4.5.1	Meßzelle für Temperaturrampen.....	72
4.5.2	Meßzelle für stationäre In-situ-Untersuchungen.....	74
4.6	Vorgehensweise bei der Aufnahme der DRIFT-Spektren	75
4.6.1	Meßzelle für Temperaturrampen.....	77
4.6.2	Meßzelle für stationäre In-situ-Untersuchungen.....	78
4.7	Simulation mit <i>Gaussian</i> 98.....	82
5	Anwendung der alten Meßzelle für temperaturprogrammierte Katalysatoruntersuchungen	84
6	Anwendung der neuen Meßzelle auf ausgewählte Fragestellungen der heterogenen Katalyse	86
6.1	Ermittlung von Adsorbatstrukturen an oxidischen Katalysatoren	87
6.1.1	Adsorbate von Acrolein und Methacrolein	88
6.1.2	Adsorbate von Acryl- und Methacrylsäure	93
6.1.3	Adsorption von Isobutyraldehyd und Isobuttersäure	95
6.1.4	Simulation von IR-Spektren mit <i>Gaussian</i> 98	96
6.2	Untersuchung von Oberflächeneffekten an oxidischen Katalysatoren	100
6.2.1	Unabhängig vom Reaktionsgas zu beobachtende Effekte	100
6.2.2	Effekte bei Anwesenheit von Acrolein und Methacrolein	102
6.3	Bestimmung spezifischer Adsorbatmengen an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	105
6.4	Bestimmung von Reduktionsgraden an oxidischen Katalysatoren	107
6.4.1	Versuche mit O_2 / H_2O -Zusatz.....	107
6.4.2	Versuche ohne Zusatz von O_2 / H_2O	109
6.5	DRIFTS-Zelle als „Fenster in den Reaktor“	111
6.6	Grenzen der In-situ-Spektroskopie	114
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	116
8	V Versuchsergebnisse	121
8.1	$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen	127
8.1.1	Methacrolein	127
8.1.2	Acrolein.....	133
8.1.3	Methacrylsäure.....	137
8.1.4	Acrylsäure	141
8.1.5	Essigsäure.....	145

8.1.6	Aceton	149
8.1.7	Isobutyraldehyd.....	153
8.1.8	Isobuttersäure	155
8.2	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.....	157
8.2.1	Methacrolein	157
8.2.2	Acrolein.....	161
8.2.3	Methacrylsäure.....	164
8.2.4	Acrylsäure	168
8.2.5	Essigsäure.....	172
8.2.6	Aceton	174
8.2.7	Isobutyraldehyd.....	177
8.2.8	Isobuttersäure	179
8.3	Cs ₂ H ₂ PVMo ₁₁ O ₄₀ bei verschiedenen Temperaturen.....	181
8.3.1	Methacrolein / O ₂ / H ₂ O.....	181
8.3.2	Acrolein / O ₂ / H ₂ O	190
8.3.3	Methacrylsäure / O ₂ / H ₂ O	197
8.3.4	Acrylsäure / O ₂ / H ₂ O.....	202
8.4	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x bei verschiedenen Temperaturen	209
8.4.1	Methacrolein / O ₂ / H ₂ O.....	209
8.4.2	Acrolein / O ₂ / H ₂ O	215
8.4.3	Methacrylsäure / O ₂ / H ₂ O	220
8.4.4	Acrylsäure / O ₂ / H ₂ O.....	225
8.5	Adsorption auf Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x nach Vorreduktion mit H ₂	230
8.5.1	Methacrolein bei 150 °C	230
8.5.2	Acrolein bei 150 °C.....	233
8.5.3	Methacrylsäure bei 200 °C.....	236
8.5.4	Acrylsäure bei 200 °C	238
8.5.5	Essigsäure bei 200 °C.....	240
8.5.6	Aceton bei 150 °C	242
8.5.7	Isobutyraldehyd bei 150 °C.....	244
8.5.8	Isobuttersäure bei 200 °C	246
8.6	Adsorption auf oxidiertem Cs ₂ H ₂ PVMo ₁₁ O ₄₀ bei 100 °C	248
8.6.1	Methacrolein	248
8.6.2	Acrolein.....	252
8.6.3	Methacrylsäure.....	255

8.6.4	Acrylsäure	258
8.6.5	Isobutyraldehyd.....	261
8.6.6	Isobuttersäure	264
8.7	Adsorption auf oxidiertem $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bei 100 °C.....	267
8.7.1	Methacrolein	267
8.7.2	Acrolein.....	270
8.7.3	Methacrylsäure	273
8.7.4	Acrylsäure	276
8.7.5	Isobutyraldehyd.....	279
8.7.6	Isobuttersäure	281
8.7.7	Vergleich mit den Ergebnissen am reduzierten $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	284
8.8	Isotopenexperimente	287
8.9	Adsorption auf $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei der Kopplung mit dem DKR (AK Gaube).....	293
8.10	Adsorbatmengenbestimmung auf Heteropolysäuresalzen mit unterschiedlichem Cs-Gehalt	303
8.11	Temperaturrampenversuche.....	304
8.11.1	$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert).....	304
8.11.2	$\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert).....	305
8.11.3	$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert)	307
8.11.4	$\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert).....	308
8.11.5	$\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert).....	310
8.11.6	$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (kalziniert)	311
8.11.7	$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit 8,06 % CuSb_2O_6 (kalziniert)	313
9	Literatur.....	316
10	Anhang.....	322
10.1	Verwendete Geräte und Reagenzien	322
10.2	FTIR-Steuerprogramme	324
10.2.1	SCAN.AB.....	324
10.2.2	BACK.AB	325
10.3	Gaussian-Input-Files	327
10.4	Abkürzungsverzeichnis.....	330

1 Einleitung

Für die Herstellung chemischer Produkte werden eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse angewandt. Etwa 90 % der industriellen Verfahren zur Erzeugung organischer Grund- und Zwischenprodukte verlaufen katalytisch und werden größtenteils heterogen katalysiert [1]. Katalytische Verfahren in der Chemie lassen sich bis ins 19. Jahrhundert zurückverfolgen. Der erste technisch umgesetzte katalytische Prozeß wurde 1823 in Form des Döbereiner-Feuerzeuges verwirklicht [2]. Auch außerhalb der klassischen Chemie spielen Katalysatoren eine große Rolle. Als Beispiele lassen sich die Entwicklung der Drei-Wege-Katalysatoren für Kraftfahrzeuge oder die Reinigung von Abgasen in Heizkraftwerken, die ebenfalls häufig katalytisch durchgeführt wird, anführen.

Katalysatoren sind nach einer Definition von Ostwald aus dem Jahre 1911 alle Stoffe, die, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, deren Geschwindigkeit verändern. Hierbei kommt es zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie, so daß die Reaktion unter milderen Bedingungen (geringerer Druck und geringere Temperatur) abläuft. Dies hat eine Verringerung des Energiebedarfes und oftmals eine einfachere Reaktionsführung zur Folge.

Das Ziel der Katalysatorforschung ist die Steigerung des Umsatzes der Edukte und die Erhöhung der Selektivität bezüglich des gewünschten Wertproduktes. Dadurch lassen sich die Herstellungskosten für das Wertprodukt minimieren. Außerdem können durch den Einsatz selektiver Katalysatoren die Nebenprodukte verringert werden, was einerseits einen niedrigeren Trennaufwand nach sich zieht und sich andererseits in geringeren Kosten für die Entsorgung bemerkbar macht. Da Trennverfahren immer mit einem Energieverbrauch verbunden sind, stellt die Entwicklung eines selektiven Katalysators neben der Kostenminimierung auch einen Beitrag zum Umweltschutz dar.

Früher wurden Katalysatoren in zeit- und kostenintensiven Versuchsreihen entwickelt, die im wesentlichen auf Empirie beruhten. Vielfach sprach man auch von „schwarzer Kunst“. Fritz Haber, Carl Bosch und Alwin Mittasch führten z. B. 20000 Experimente mit 3000 Katalysatorproben durch, um den Katalysator zu finden, der 1913 die großtechnische Einführung der Ammoniak-Synthese ermöglichte [3]. Durch eine zunehmende Interdisziplinarität der Katalysatorforschung ist man heute in der Lage, die An-

zahl der zu untersuchenden Katalysatorproben und der Experimente deutlich zu reduzieren. Die Katalysatorperformance (Aktivität, Selektivität, Lebensdauer, ...) wird in verschiedenen Labor- und Technikumsreaktoren getestet. Neben Simulationsrechnungen auf Basis von Kinetikexperimenten, die Modellierungen der Reaktion ermöglichen, lassen sich aus Festkörperanalysen Informationen über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Katalysatorphasen erhalten. Nicht zuletzt liefern Oberflächenuntersuchungsmethoden einen wichtigen Beitrag zur detaillierten Aufklärung der am Katalysator ablaufenden Prozesse.

Heute kommen in der Katalyseforschung vermehrt Methoden zum Einsatz, die es ermöglichen, heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen unter praxisnahen Reaktionsbedingungen (In-situ-Bedingungen) zu untersuchen. Hieraus lassen sich wichtige Informationen über die Wechselwirkung zwischen den Reaktanten und dem Katalysator gewinnen, die zu einem vertieften Verständnis des Katalysemechanismus führen; ein rationales Katalysatordesign wird dadurch möglich. Charakteristisch für In-situ-Methoden ist, daß sie ihre Information nicht aus Materieteilchen gewinnen, die entweder auf den Katalysator einwirken oder von ihm ausgesendet werden, da dies ein Arbeiten im Vakuum, also unter Ex-situ-Bedingungen, voraussetzen würde. Um Katalysatoren unter In-situ-Bedingungen untersuchen zu können, setzt man Techniken ein, die elektromagnetischer Strahlung (NMR, IR, UV, VIS, Röntgen) verwenden, da hiermit eine Durchdringung von reaktiven Gasatmosphären möglich ist. Eine etablierte Methode für solche Untersuchungen ist die Infrarotspektroskopie und speziell für Oberflächenuntersuchungen die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT-Spektroskopie). Mit ihrer Hilfe lassen sich intermediäre Spezies auf der Katalysatoroberfläche detektieren, die nach Davydov et al. [4] die wichtigste Stufe einer katalytischen Reaktion darstellen. Der Einsatz der diffusen Reflexionsspektroskopie wurde durch die Verwendung von Fourier-Transformations-Spektrometern möglich, da mit ihrer Hilfe auch Spektren geringer Intensität mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden können.

Die aus der DRIFT-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnisse können, wie bereits oben erwähnt, dazu dienen, die Oberflächenspezies während heterogen katalysierter Reaktionen zu untersuchen. Daraus lassen sich wichtige Rückschlüsse bezüglich der Reaktionsmechanismen dieser Reaktionen gewinnen. Außerdem können die aktiven Kataly-

satorzentren identifiziert werden. Neben dem rein wissenschaftlichen Interesse haben diese Erkenntnisse auch eine große Bedeutung für die Industrie. Durch genauere Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus und die katalytisch aktiven Zentren können gezielter Katalysatoren entwickelt werden, die sich durch hohe Selektivitäten, Umsätze und Aktivitäten auszeichnen.

2 Aufgabenstellung und Motivation

Im Rahmen dieser Dissertation sollten Oberflächenadsorbate auf Festkörperlatalysatoren während heterogen katalysierten Partialoxidationen mit Hilfe der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT-Spektroskopie) detektiert werden. Um In-situ-Untersuchungen durchzuführen, mußte der Aufbau eines Gasversorgungssystems für die Meßzelle erfolgen.

Als Meßzelle wurde zunächst eine In-situ-DRIFTS-Zelle verwendet, die sich von den handelsüblichen Meßzellen nur dadurch unterscheidet, daß sie eine Durchströmung des Katalysatorpulvers mit Reaktionsgasen erlaubt. Hiermit wurden insbesondere Veränderungen der Katalysatoren während linearer Temperaturrampen untersucht. Damit die Aufnahme der Hintergrundspektren und der Katalysatorspektren immer bei der gleichen Temperatur erfolgt, mußte ein Steuerprogramm für das FTIR-Spektrometer geschrieben werden.

Bei dem Versuch des Adsorbatnachweises stellte sich heraus, daß dieser bei Verwendung dieser Meßzelle nur ex situ möglich ist, da eine sichere Subtraktion der Gasphasenbanden nicht erfolgen kann. Um Adsorbate unter Reaktionsbedingungen (in situ) nachweisen zu können, mußte daher eine neue Meßzelle [5] entwickelt werden. Im Gegensatz zu den üblicherweise mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie untersuchten Reaktionssystemen tritt bei den im Rahmen dieser Dissertation zu betrachtenden Umsetzungen ein weiteres Problem auf. Neben den bekannten Haupt- und Nebenprodukten der heterogen katalysierten Gasphasenoxidationen von α,β -ungesättigten Aldehyden zu den entsprechenden Carbonsäuren entstehen diverse hochsiedende Nebenprodukte, die an kälteren Stellen des Reaktors auskondensieren. Aus diesem Grund bildet sich auf den IR-durchlässigen Fenstern der DRIFTS-Zelle ein Belag aus den Hochsiedern, der die Detektion der Adsorbate erschwert. Dieses Problem sollte ebenfalls durch die Entwicklung einer neuen Meßzelle gelöst werden.

Bei der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure werden Mo-V-Mischoxidkatalysatoren eingesetzt. Das Verfahren erlaubt Ausbeuten von mehr als 95 % und Selektivitäten von über 97 % bezüglich Acrylsäure [6], wobei Standzeiten der Katalysatoren von über vier Jahren erreicht werden. Die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure führt an

den gleichen Katalysatoren zu deutlich geringeren Ausbeuten mit wesentlich mehr Nebenprodukten. Methacrolein unterscheidet sich rein formal nur durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe von dem Acrolein. Es besteht daher ein wissenschaftliches und industrielles Interesse, zu klären, welchen Einfluß die Methylgruppe auf den Adsorptionsmechanismus der Edukte hat.

Auch die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure wird großtechnisch durchgeführt. Hier kommen aber, aufgrund der oben beschriebenen Problematik, Heteropolysäuresalze anstelle der Mo-V-Mischoxide als Katalysatoren zum Einsatz. Diese liefern das Zielmolekül mit Selektivitäten von über 96 % [7], weisen allerdings eine wesentlich geringere Langzeitstabilität als die Mo-V-Mischoxiddkatalysatoren auf. Es lassen sich in der Regel nur Standzeiten bis zu einem Jahr realisieren. Daher sollte untersucht werden, ob die beiden Katalysatortypen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften bzw. Adsorbatformen aufweisen.

Das Ziel der Untersuchungen war folglich, entweder die stabilen Mischoxiddkatalysatoren so zu modifizieren, daß sie auch für die Selektivoxidation des Methacroleins eingesetzt werden können oder die Heteropolysäurekatalysatoren bezüglich ihrer Langzeitstabilität zu verbessern. Für beide Ansätze können Erkenntnisse über die Adsorption der Edukte, der Nebenprodukte und der Zielmoleküle wichtige Hinweise liefern.

Deshalb sollten im Rahmen dieser Dissertation Mischoxid- und Heteropolysäuresalzkatalysatoren mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie im mittleren Infrarot-Bereich untersucht werden. Neben der Behandlung der Katalysatoren mit verschiedenen Edukten, Haupt- und Nebenprodukten erfolgte auch eine Variation der Reaktionsbedingungen durch Zudosierung von Sauerstoff und Wasserdampf. Hierbei galt es zu klären, welche Adsorptionsmechanismen vorliegen und wie die Reaktionsbedingungen die Adsorption beeinflussen.

Durch den Anschluß der DRIFTS-Zelle an einen Differentialkreislaufreaktor des Arbeitskreises von Prof. Gaube (vgl. [8]) sollten verschiedene Betriebszustände eines Katalysators eingestellt werden. Normalerweise betrachtet man mit der DRIFT-Spektroskopie immer nur den Anfang der Katalysatorschüttung. Durch die Kombination dieser beiden Laborreaktorsysteme lassen sich nun der DRIFTS-Zelle Reaktionsmischungen

zuföhren, wie sie an einer beliebigen Stelle im Reaktor vorliegen. Man ist somit in der Lage, die DRIFTS-Zelle als frei positionierbares Fenster in den Reaktor einzusetzen.

Alle gewonnenen Erkenntnisse sollten, zusammen mit Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden, dazu dienen, eine Modellvorstellung für die Teilschritte der untersuchten Partialoxidationen zu entwickeln. Hierbei war zu klären, inwieweit bereits existierende Modelle auf die untersuchten Systeme angewendet werden können.

Zum vollständigen Verständnis der experimentell gefundenen Bandenlagen der Adsorbate und zur eindeutigen Interpretation der IR-Spektren sind theoretische Modellierungen derselben nötig. Mit dem Programm *Gaussian 98*, das im Hochschulrechenzentrum zur Verfügung steht, sollten daher IR-Spektren simuliert werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Herstellung und Verwendung von Acrolein, Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure [6], [7]

3.1.1 Methacrolein

Die großtechnische Synthese von Methacrolein begann in den 50er und 60er Jahren durch Oxidation von Isobuten über einem Kupfer(I)oxid-Katalysator. Heute sind drei Verfahren zur industriellen Synthese von Methacrolein gebräuchlich.

Bei der Gasphasenoxidation von Isobuten oder tert.-Butanol (vgl. Abb. 3-1) werden ähnliche Mischoxidkatalysatoren eingesetzt, wie bei der weiter unten beschriebenen Oxidation von Propen zu Acrolein. Die Prozeßbedingungen sind ebenfalls vergleichbar. Allerdings sind die Ausbeuten für Methacrolein geringer als für Acrolein. Dem Feedgas müssen höhere Mengen an Inertgas oder Wasserdampf zugesetzt werden, um eine hohe Selektivität der Partialoxidation zu erreichen.

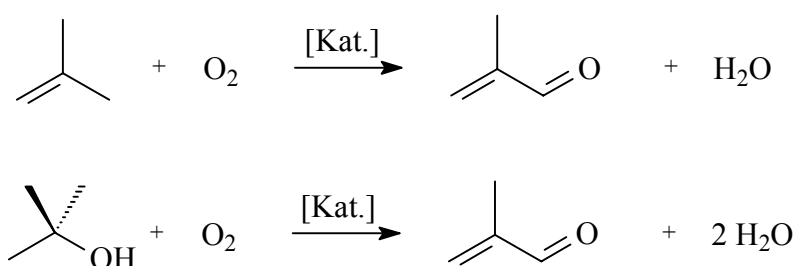


Abb. 3-1 Methacroleinsynthese aus Isobuten oder tert.-Butanol.

Durch eine Mannich-Kondensation von Propionaldehyd und Formaldehyd (vgl. Abb. 3-2) gelangt man in wäßriger Lösung in Gegenwart von Dialkylaminhydrochlorid zu Methacrolein. Durch Destillation kann Methacrolein aus der wäßrigen Lösung entfernt werden. Alternativ zu diesem Flüssigphasenprozeß führt man die Reaktion bei 300 – 350 °C in der Gasphase an Al₂O₃ oder basischem SiO₂ durch. Der Preis des Eduktes Propionaldehyd, das großtechnisch aus Ethen durch Oxosynthese gewonnen wird, bestimmt im wesentlichen die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses.

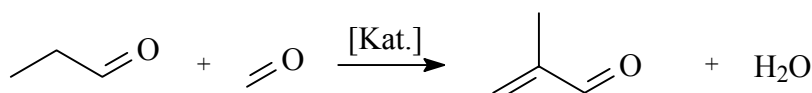


Abb. 3-2 Mannich-Reaktion zur Methacroleingewinnung.

Ausgehend von Isobutyraldehyd gelangt man ebenfalls in einer Gasphasenreaktion zu Methacrolein (vgl. Abb. 3-3). Diese oxidative Dehydrogenierung wird an Heteropolyverbindungen durchgeführt, die Molybdän und Phosphor als Hauptkomponenten enthalten. Da Isobutyraldehyd aber nur als Nebenprodukt der Oxosynthese von Propen erhältlich ist, kann diese Route gegenüber den anderen keine große Bedeutung gewinnen.

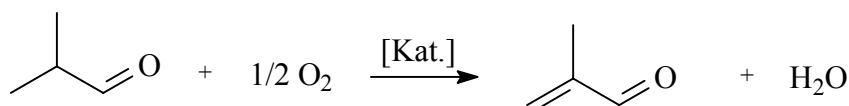


Abb. 3-3 Oxidative Dehydrogenierung von Isobutyraldehyd zu Methacrolein.

Der größten Teil des technisch produzierten Methacroleins wird nicht isoliert, sondern im Rahmen der Produktion von Methylmethacrylat nur als Intermediat hergestellt.

3.1.2 Methacrylsäure

Trotz der Tatsache, daß bei dem im folgenden beschriebenen Verfahren im letzten Syntheseschritt große Mengen NH_4HSO_4 entstehen, wird auch heute noch der größte Teil der Methacrylsäure und ihrer Derivate nach diesem dreistufigen Verfahren hergestellt, das bereits in den 30er Jahren von Röhm & Haas sowie von ICI erstmalig großtechnisch verwirklicht wurde (vgl. Abb. 3-4). Durch eine basisch katalysierte Addition von HCN an Aceton gelangt man zu Acetoncyanhydrin als Zwischenprodukt. Die Reaktion wird in der Regel in der Flüssigphase mit Alkalihydroxiden, -carbonaten oder basischen Ionenaustauschern durchgeführt. Durch die Behandlung des Acetoncyanhydrins mit konzentrierter H_2SO_4 bei 80 – 140 °C erhält man Methacrylsäureamidsulfat. Dieses kann dann zur Methacrylsäure hydrolysiert oder direkt mit einem Alkohol in den gewünschten Ester überführt werden. Hierbei finden z. B. bei der Umsetzung mit Methanol erhöhter Druck und Temperaturen von 100 – 150 °C Anwendung.

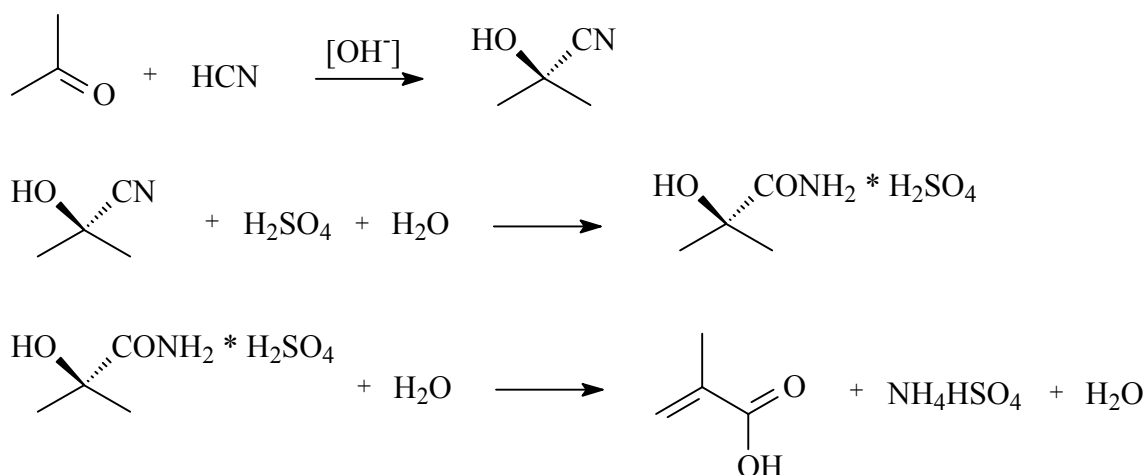


Abb. 3-4 Dreistufiges Acetoncyanhydrin-Verfahren zur Methacrylsäureerzeugung.

Die BASF AG stellt Methacrylsäure in einem dreistufigen Verfahren (vgl. Abb. 3-5) aus Ethen her. In der ersten Stufe erfolgt die Hydroformylierung von Ethen. Der erhaltene Propionaldehyd wird mit Formaldehyd bei 160 – 210 °C und 40 – 80 bar in Gegenwart von Essigsäure und einem sek. Amin zu Methacrolein kondensiert. An Heteropolysäuresalzen gewinnt man im letzten Schritt durch katalytische Gasphasenoxidation des Methacroleins die Methacrylsäure.

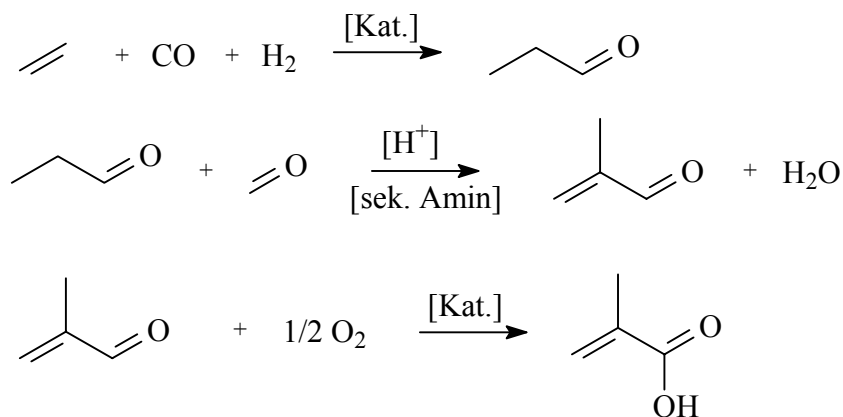


Abb. 3-5 BASF-Verfahren zur Methacrylsäuresynthese.

Einige Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus Isobutyraldehyd sind in der Literatur [7] beschrieben (vgl. Abb. 3-6). Der Isobutyraldehyd wird hierbei zur Isobuttersäure mit Luft oder O₂ umgesetzt. Anschließend erfolgt eine Oxydehydrierung zur Methacrylsäure z. B. an Bi-Fe-Katalysatoren oder Heteropolysäuren. Diese Verfahren haben es aber bislang nicht zur technischen Reife gebracht.

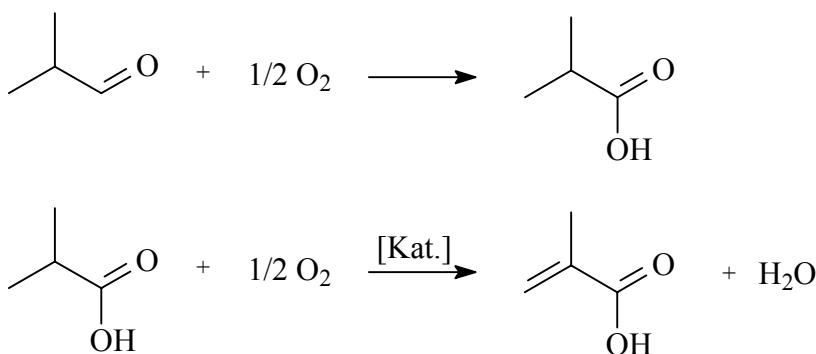


Abb. 3-6 Gewinnung von Methacrylsäure aus Isobutyraldehyd.

Eine einstufige Direktoxidation von Isobuten zu Methacrylsäure ist zwar technisch machbar, jedoch aufgrund mangelnder Selektivitäten, insbesondere in der Weiteroxidation des Methacroleins zur Methacrylsäure, nicht wirtschaftlich. Statt dessen wurde eine Syntheseroute (vgl. Abb. 3-7) entwickelt, bei der Isobuten zunächst in Gegenwart eines sauren Katalysators nahezu quantitativ zu tert.-Butanol umgesetzt wird. Diese Hydratisierung findet in der Flüssigphase z. B. an Ionenaustauschern statt. Hieran schließt sich ein zweistufiger heterogen katalysierter Oxidationsprozeß in der Gasphase an. Bei 420 °C und 1 – 3 bar wird an einem Mo-Fe-Ni-Kontakt Methacrolein erhalten. Nachdem das Methacrolein in Wasser unter Druck absorbiert und anschließend destillativ von Nebenprodukten befreit wurde, kann es in der zweiten Stufe bei 2 – 3 bar und 300 °C zur Methacrylsäure umgesetzt werden. Diese Gasphasenoxidation erfolgt in Gegenwart von Wasserdampf an Mo-P-Sb-W-Mischoxiden. Die reine Methacrylsäure wird aus der wäßrigen Phase extrahiert und destillativ gereinigt. Danach kann eine Veresterung z. B. mit Methanol erfolgen.

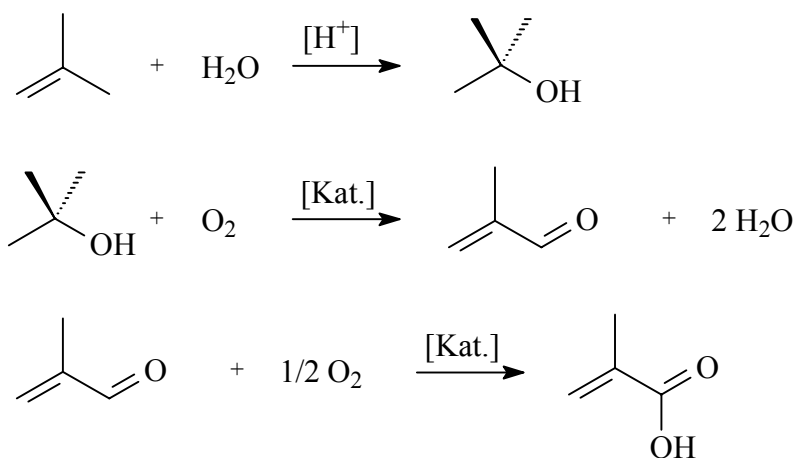


Abb. 3-7 Dreistufige Methacrylsäuresynthese aus Isobuten.

Methacrylsäure weist nur eine geringe Bedeutung in der Herstellung von Mono- und Copolymeren auf. Ihr Methylester, das Methylmethacrylat wird dagegen in großem Maßstab zur Plexiglas[®]-Synthese benötigt. Außerdem verwendet man Methylmethacrylat z. B. als Textilhilfsmittel oder als Hilfsstoff in Anstrichmitteln.

3.1.3 Acrolein

In der westlichen Welt werden derzeit 125000 Jahrestonnen Acrolein produziert. Zur großtechnischen Herstellung von Acrolein sind zwei Verfahren bekannt: Das Degussa-Verfahren und die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen.

In dem heute nicht mehr gebräuchlichen Degussa-Verfahren (vgl. Abb. 3-8) erhält man Acrolein durch Kondensation von Acetaldehyd mit Formaldehyd. Dies geschieht in der Gasphase bei 300 – 320 °C an einem Na-Silicat/SiO₂-Katalysator.

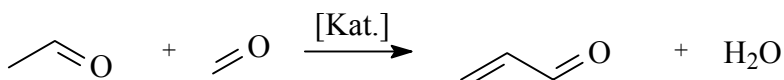


Abb. 3-8 Acroleinherstellung nach dem Degussa-Verfahren.

Heute stellt man Acrolein ausschließlich durch eine heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen her (vgl. Abb. 3-9). Zunächst wurden Katalysatoren auf der Basis von Cu₂O und Cu eingesetzt. Heute finden Vielkomponentensysteme auf der Basis der Mischoxide von Bi-Mo, Sn-Mo und Sn-Sb Verwendung. Bei diesem Verfahren wird Propen durch Luftsauerstoff je nach Katalysator bei 300 – 400 °C zu Acrolein oxidiert.

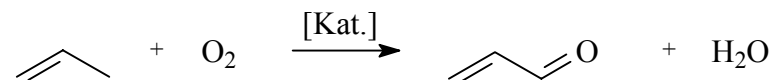


Abb. 3-9 Acroleinherstellung durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen.

Um eine hohe Acrolein-Selektivität zu erreichen, ist der Oxidationsgrad des Katalysators auf einem bestimmten Niveau zu halten. Hierzu benötigt man einen hohen Luftüberschuß. Als Nebenprodukte treten unter anderem Acetaldehyd, Acrylsäure und Essigsäure auf.

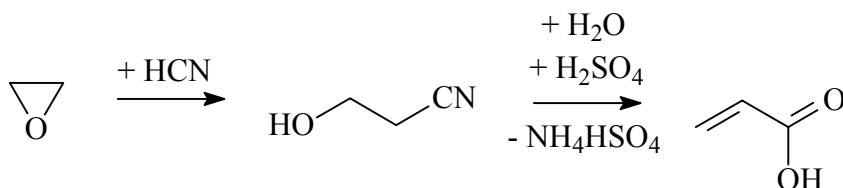
Zur Isolierung des Acroleins wird das den Reaktor verlassende Produktgemisch in einem Quenchkühler mit Wasser abgekühlt. Hierbei werden gleichzeitig die Nebenprodukte Acrylsäure und Essigsäure entfernt. Anschließend wird Acrolein in einer Absorptionskolonne als verdünnte wäßrige Lösung erhalten. Die Feinreinigung erfolgt in mehreren hintereinander geschalteten Destillationskolonnen, wobei wegen der Polymerisationsneigung des Acroleins Inhibitoren zugesetzt werden müssen.

Ein großtechnisches Folgeprodukt des Acroleins ist Allylalkohol, der durch Reduktion von Acrolein erhalten wird und weiter zu Glycerin verarbeitet werden kann. Durch Umsetzung von Acrolein in der Gasphase mit Ammoniak gewinnt man 3-Picolin und Pyridin. Eine besonders große Bedeutung kommt der DL-Methionin-Herstellung aus Acrolein zu. Es handelt sich hierbei um ein mehrstufiges Verfahren, das zur Synthese dieser essentiellen Aminosäure genutzt wird und dem ein großes Marktwachstum vorhergesagt wird. Acrylsäure und Acrylnitril lassen sich zwar prinzipiell aus Acrolein herstellen, jedoch haben sich diese Verfahren nicht durchsetzen können. Statt dessen werden diese beiden Produkte durch direkte Oxidation bzw. Ammonoxidation aus Propen gewonnen.

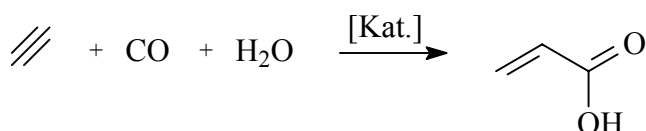
3.1.4 Acrylsäure

Die erste technische Acrylsäure-Synthese wurde von Röhm & Haas in Darmstadt entwickelt. Im folgenden kristallisierten sich vier großtechnisch genutzte Herstellungswege für Acrylsäure heraus (vgl. Abb. 3-10). Durch Umsetzung von Ethylenoxid mit Blausäure erhält man beim Ethylencyanhydrin-Prozeß zunächst Hydroxypropionitril. Durch Zugabe von Schwefelsäure und Wasser wird die Acrylsäure hergestellt. Im Reppe-Verfahren wird Acetylen in Gegenwart von Nickeltetracarbonylkomplexen als Katalysatoren mit Hilfe von Wasser carbonyliert. Durch Umsetzung von Keten mit Formaldehyd in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid erhält man β -Propiolacton. Dieses wird durch Thermolyse in Acrylsäure umgewandelt. Die Hydrolyse von Acrylnitril liefert ebenfalls Acrylsäure über die Zwischenstufe des Acrylamidsulfates. Heute sind alle Anlagen, die nach einem der oben genannten Verfahren gearbeitet haben, stillgelegt.

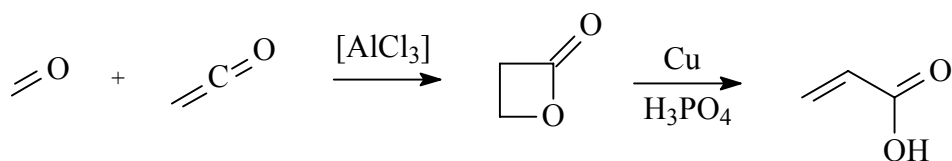
a)



b)



c)



d)

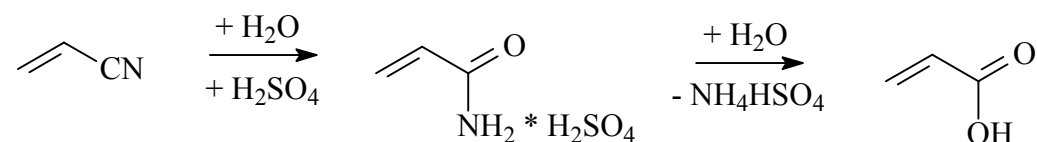


Abb. 3-10 Die vier historischen Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure: a) Cyanhydrin-Verfahren, b) Reppe-Verfahren, c) Propiolacton-Verfahren, d) Acrylnitril-Verfahren.

Heute wird Acrylsäure ausschließlich durch heterogen katalysierte Gasphasen-Direktoxidation aus Propen hergestellt. Man unterscheidet hierbei eine einstufige und eine zweistufige Verfahrensvariante:

Bei der einstufigen Variante wird ein Vielkomponenten-Katalysator eingesetzt, der im wesentlichen aus Schwermetallmolybdaten besteht und Tellur-Verbindungen als Promotoren enthält. Mit diesem Katalysator ist eine Direktoxidation zu Acrylsäure aus Propen, Luft und manchmal Wasserdampf möglich. In Abhängigkeit vom Katalysator wird die Reaktion bei 200 – 500 °C und bis zu 10 bar Druck durchgeführt. Da die Acrylsäure-Bildung bei diesem einstufigen Prozeß ebenfalls über die Zwischenstufe des Acroleins erfolgt und die beiden Oxidationsschritte sich in ihrer Kinetik unterscheiden, kann mit einem einzigen Katalysator die Acrylsäure-Selektivität nicht ausreichend erhöht werden. Sie beträgt in der Regel nur 50 – 60 %.

Dies hat dazu geführt, daß vornehmlich zweistufige Verfahren zur Acrylsäure-Herstellung entwickelt wurden (vgl. Abb. 3-11). Für jede Stufe wird ein spezieller Katalysator eingesetzt und die Prozeßbedingungen werden optimal an die beiden Stufen angepaßt, so daß man eine maximale Acrylsäure-Selektivität erreicht. Als Katalysatoren werden für beide Stufen Mischoxid-Trägerkatalysatoren verwendet, deren Hauptkomponente Molybdänoxid ist. Für die erste Stufe sind zusätzlich zum Molybdän Bismut, Phosphor und Metalle wie z. B. Eisen oder Kobalt beigemischt. Der Katalysator für die zweite Stufe enthält je nach Hersteller zusätzlich zu Molybdän z. B. Vanadium, Wolfram, Eisen, Nickel, Mangan oder Kupfer.

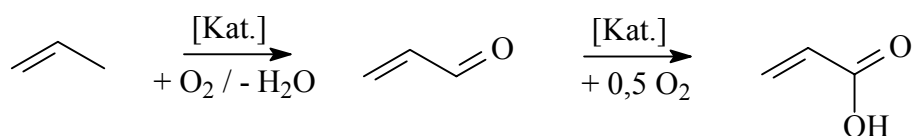


Abb. 3-11 Moderne heterogen katalysierte Gasphasen-Direktoxidation von Propen zur Acrylsäureherstellung.

Bei der zweistufigen Variante zur Acrylsäure-Herstellung werden zwei Festbett-Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Das Feedgas des ersten Reaktors besteht aus Propen, Wasserdampf und Luft. In einer exothermen Reaktion wird bei 330 – 370 °C und 1 – 2 bar Acrolein hergestellt. Die den ersten Reaktor verlassenden Gase werden im zweiten Reaktor bei 260 – 300 °C zu Acrylsäure umgesetzt. Der Umsatz von Propen und Acrolein beträgt mehr als 95 %. Aufgrund des hohen Umsatzes sind bei der Acrylsäure-Herstellung keine Gaskreisläufe notwendig. Die Selektivität bezüglich der Acrylsäure liegt bei 85 – 90 %. Als Nebenprodukte entstehen neben CO und CO₂ u. a. Essigsäure, Propionsäure, Maleinsäure, Acetaldehyd und Aceton. Wie bereits oben erwähnt, wird dem Feedgas Wasserdampf beigemischt. Dies geschieht aus folgenden vier Gründen: Der Wasserzusatz bewirkt eine Verschiebung der Explosionsgrenze, eine Verbesserung der Desorption vom Katalysator, eine Erleichterung der Wärmeabfuhr und eine Verringerung des Acrylsäure-Partialdruckes. Wegen des großen Wasseranteiles erhält man am Ende des zweiten Reaktors eine 20 – 25 prozentige wäßrige Acrylsäurelösung. Durch Extraktion mit Ethylacetat wird daraus die Acrylsäure isoliert. Eine Feinreinigung von den diversen Nebenprodukten erfolgt durch Destillation. Alternativ zur Extraktion der wäßrigen Acrylsäurelösung wird neuerdings der den zweiten Reaktor verlassende Gasstrom mit hydrophoben Lösungsmitteln in Kontakt gebracht. Hierbei wird die Acrylsäure absorbiert und somit vom Wasserdampf getrennt.

Acrylsäure und ihre Ester stellen wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie dar. Als Homo- und Copolymerisate finden sich Acrylsäure und Acrylsäureester in Anstrichen, in Klebstoffen und in der Papier- und Textilveredelung. Die Herstellung der Acrylsäureester erfolgt durch Umsetzung eines Alkoholes unter Schwefelsäurekatalyse mit Acrylsäure bei 100 – 120 °C.

Wie bereits erwähnt, wird Acrylsäure heute fast ausschließlich nach dem zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasen-Direktoxidation von Propen hergestellt. Ein weiteres Verfahren, dessen Rentabilität sich erst noch beweisen muß, stellt die Synthese von Acrylsäure aus Ethen, Kohlenmonoxid und Sauerstoff dar.

3.2 Heterogene Katalyse

Unter einer heterogen katalysierten Reaktion versteht man eine Reaktion, bei welcher der Katalysator und die reagierenden Komponenten verschiedenen Phasen angehören. In der Regel liegen der Katalysator als Feststoff und die reagierenden Medien als Flüssigkeiten oder Gase vor.

3.2.1 Allgemeine Grundlagen über Katalysatoren

Bei der Planung eines heterogen katalysierten chemischen Verfahrens wird zunächst der Katalysator entwickelt. Erst anschließend werden die Prozeßbedingungen festgelegt, die geeigneten Reaktoren ausgewählt und zum Schluß die benötigten Trennprozesse ausgelegt.

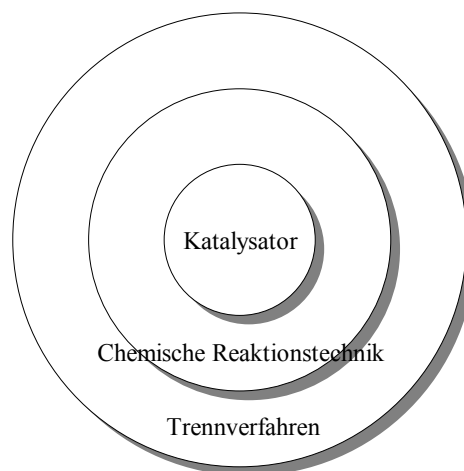


Abb. 3-12 Die zentrale Stellung des Katalysators bei der Verfahrensentwicklung.

Das Ziel bei der Verbesserung jedes großtechnischen Prozesses ist die Minimierung der Herstellkosten. Dies kann u. a. durch die Entwicklung neuer Katalysatoren erreicht werden. Sie können hohe Selektivitäten bezüglich des Wertproduktes oder den Einsatz billigerer Rohstoffe ermöglichen, so daß die Rohstoffkosten sinken. Werden gegenüber einem anderen Verfahren größere Umsätze im geraden Durchgang erzielt, benötigt man eine kleiner dimensionierte Aufarbeitung, wodurch die Energiekosten für die verschiedenen Trennstufen sinken. Letztlich können durch gute Katalysatoren insgesamt kleiner

dimensionierte Anlagen gebaut werden, was sich in einer geringeren Abschreibung und in niedrigeren Personalkosten bemerkbar macht.

Für das technische Anforderungsprofil eines Katalysators spielen fünf Punkte eine entscheidende Rolle: Aktivität, Selektivität, Standzeit, mechanische Festigkeit und Katalysatorpreis.

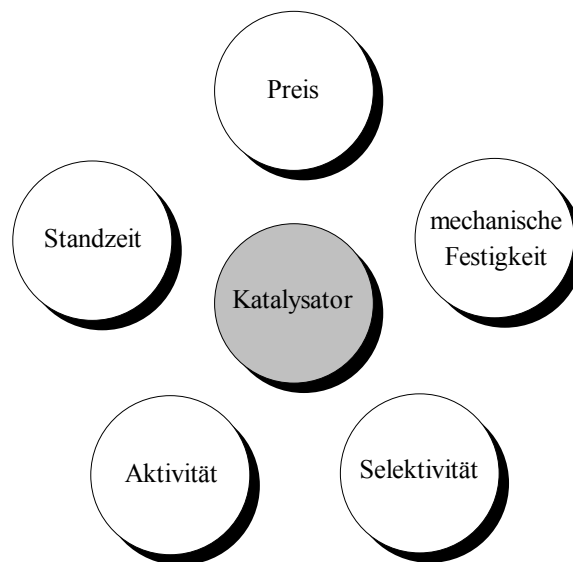


Abb. 3-13 Die fünf Einflußgrößen auf das technische Anforderungsprofil eines Katalysators.

Ein Maß für die Aktivität ist die Reaktionsgeschwindigkeitsänderung, die aber in der Praxis nur schwer bestimmt werden kann. Deshalb wird sie in der Regel über Hilfsgrößen, wie das Temperaturniveau oder die Raum-Zeit-Ausbeute, charakterisiert. Die Aktivität nimmt auf die Herstellkosten, in Form der Abschreibung und der Energiekosten, Einfluß.

Die Selektivität geht über die Rohstoffkosten in die Herstellkosten ein. Bei der Nebenproduktbildung durch Folgereaktionen ist in der Regel eine hohe Selektivität mit einem geringen Umsatz verknüpft und umgekehrt. Eine hohe Selektivität, verbunden mit einem hohen Umsatz, kann nur durch die Entwicklung eines geeigneten Katalysators erreicht werden.

Während eines chemischen Prozesses treten mehrere Effekte auf, welche die Standzeit des Katalysators beeinflussen. Hierzu zählen Fouling, Sinterung, Sublimieren einer Ak-

tivkomponente, Phasenstrukturveränderung und Vergiftung der aktiven Zentren. Alle diese Mechanismen finden mehr oder weniger parallel statt und führen zu einer Desaktivierung des Katalysators. Bei der Entwicklung von Katalysatoren ist die Ermittlung der Standzeit der aufwendigste Part, da sehr lange Versuchszeiten notwendig sind, um sie zu bestimmen. In der Regel wird versucht, durch Streß-Experimente eine Vorhersage über die Standzeit zu machen. Dabei wird z. B. bei Oxidations- oder Hydrierkatalysatoren der Katalysator zunächst vollständig oxidiert, dann vollständig reduziert, anschließend wieder oxidiert u. s. w.. Eine exakte Aussage über die Standzeit kann jedoch immer erst erfolgen, nachdem ein Katalysator über einen langen Zeitraum im technischen Reaktor eingesetzt wurde.

Die mechanische Festigkeit des Katalysators spielt eine große Rolle bei der Reaktorbefüllung. Da es sich bei den Reaktoren oftmals um Rohrbündelreaktoren handelt, muß der Katalysator bei dem Befüllen der Rohre einen freien Fall aus mehreren Metern unbeschadet überstehen, da Bruchstücke einen höheren Druckverlust verursachen würden.

Letztendlich spielt der Preis des Katalysators natürlich eine entscheidende Rolle. Ist er hoch, so muß die Standzeit des Katalysators groß sein. Eine geringe Lebensdauer des Katalysators macht dagegen einen geringen Preis notwendig.

In der Katalyse gibt es zwei Einflußgrößen, mit deren Hilfe sich Vorhersagen über Elemente, die für einen bestimmten Katalysator geeignet sein könnten, treffen lassen, der elektronische und der geometrische Faktor.

Am Beispiel der Übergangsmetalle läßt sich der elektronische Faktor gut erläutern. Sollen Elektronendonoren, wie z. B. Kohlenmonoxid oder Propylen, umgesetzt werden, so empfiehlt es sich, Metalle als Katalysatoren zu verwenden, die nur partiell gefüllte d-Bänder besitzen. Für Elektronenakzeptormoleküle, wie z. B. Sauerstoff, sollte man dagegen auf Metalle mit möglichst vollständig gefüllten d-Bändern zurückgreifen, da bei ihnen die Austrittsarbeit für die Elektronen geringer ist.

Der geometrische Faktor spielt z. B. bei der Umsetzung von Olefinen eine Rolle. Er besagt, daß der Gitterabstand im Metall geringfügig größer sein sollte als die Bindungslänge der Doppelbindung. Somit ist eine gute Adsorption über die beiden Atome

möglich, zwischen denen die Doppelbindung sitzt. Andererseits ist die Bindung an das Metall nicht so stark, daß eine Desorption verhindert wird.

Eine Klassifizierung der Katalysatoren zeigt die Vielfalt der Möglichkeiten der heterogenen Katalyse:

- Metalle und Legierungen
- Halbleiter (Oxide, Halogenide, Sulfide)
- Isolatoren
- Zeolithe
- Übergangsmetallkomplexe
- multifunktionelle Katalysatoren
- biologische Katalysatoren.

Zusätzlich unterscheidet man noch zwischen geträgerten und trägerfreien Katalysatoren. Als trägerfreie Katalysatoren kommen Pulver, Schwämme, Drahtnetze, Pellets oder extrudierte Stränge zum Einsatz, die sich alle durch eine große Oberfläche auszeichnen. Wenn das Katalysatormaterial besonders teuer ist oder eine Diffusionshemmung vorliegt, wendet man Trägerkatalysatoren an. Hierbei wird das katalytisch aktive Material auf ein Trägermaterial aufgetragen. Bei den Trägerkatalysatoren muß man jedoch beachten, daß unter Umständen auch der Träger die Reaktion beeinflussen kann. Als Kennzahl für Trägerkatalysatoren wird der Dispersionsgrad verwendet, der folgendermaßen definiert ist:

$$\text{Dispersionsgrad} = \frac{\text{Stoffmenge der Aktivkomponente in der Oberfläche}}{\text{gesamte Stoffmenge der Aktivkomponente}}$$

Die Herstellung der Katalysatoren ist immer mit einem großen Aufwand an mechanischer Verfahrenstechnik behaftet. Für alle Katalysatoren werden Öfen, Filter und Pressen benötigt. Ansonsten gibt es sehr viele verschiedene Möglichkeiten, Katalysatoren herzustellen, je nach den Anforderungen und den verwendeten Materialien. Man unterscheidet zwischen Fällungskatalysatoren, Tränk- oder Imprägnierkatalysatoren, Dünnschicht-, Skelett- und Bedampfungskatalysatoren sowie Zeolithen, für die jeweils ein anderes Herstellungsverfahren angewendet werden muß.

3.2.2 Der Mars-van Krevelen-Mechanismus

Bei der heterogen katalysierten Oxidation von Olefinen könnte man annehmen, daß entweder der Gasphasensauerstoff oder der adsorbierte Sauerstoff direkt mit dem Olefin reagiert. Mars und van Krevelen [9] postulieren dagegen für oxidische Katalysatoren einen Mechanismus, an dem zwei Reaktionen beteiligt sind (vgl. Abb. 3-14). Im ersten Schritt wird das Olefin am Katalysator adsorbiert und reagiert mit dessen Gittersauerstoff. Nach der Desorption des Reaktionsproduktes liegt der Katalysator in reduzierter Form vor. Durch Gasphasensauerstoff wird der reduzierte Katalysator wieder reoxidiert und kann anschließend erneut mit einem Olefin-Molekül reagieren. Für viele heterogen katalysierte Partialoxidationen von Kohlenwasserstoffen wird heute dieser Mechanismus angenommen.

1. Schritt: Reduktion des Katalysators 2. Schritt: Reoxidation des Katalysators

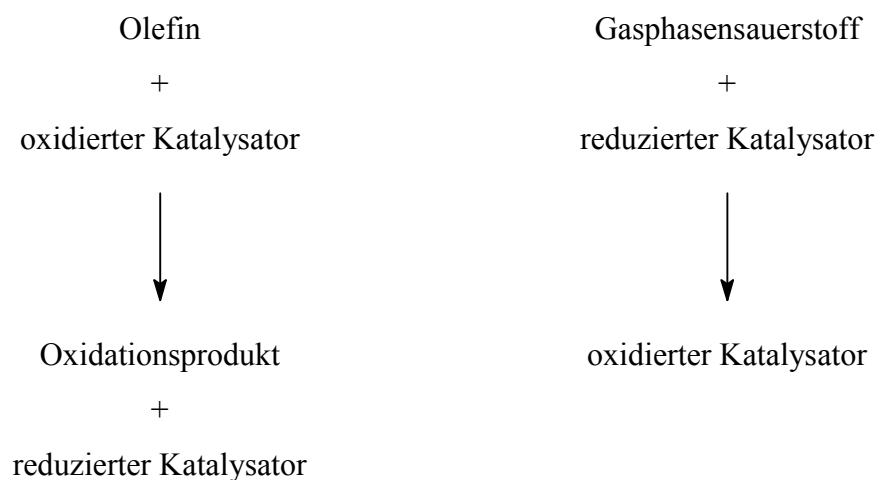


Abb. 3-14 Schematische Darstellung der beiden Schritte des Mars-van Krevelen-Mechanismus.

Mars und van Krevelen untersuchten ursprünglich die Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen an einem Vanadiumpentoxid-Trägerkatalysator. Aus der Kristallstruktur von Vanadiumpentoxid kann man ersehen, daß zwei Arten von Sauerstoff existieren. Mars und van Krevelen unterteilten diese beiden Formen von Gittersauerstoff in katalytisch aktiven und inaktiven Sauerstoff. Die Konzentration des katalytisch aktiven Sauerstoffes, der mit den zu oxidierenden Molekülen reagiert, bezeichnen

Mars und van Krevelen als Sauerstoffbedeckungsgrad Θ . Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Teilschritte der Partialoxidation kann nun direkt mit diesem Bedeckungsgrad Θ korreliert werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Teilschrittes, der Reduktion des Katalysators, ist direkt proportional zu dem Bedeckungsgrad Θ und zum Partialdruck p_R . Diese Aussage gilt unter der Annahme, daß die Reaktion erster Ordnung bezüglich des Partialdruckes p_R der zu oxidierenden Substanz ist.

$$r_I = k_I \cdot p_R \cdot \Theta \quad (3-1)$$

r_I = Reaktionsgeschwindigkeit, mol s⁻¹

k_I = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, mol s⁻¹ Pa⁻¹

p_R = Partialdruck der zu oxidierenden Substanz, Pa

Θ = Konzentration des katalytisch aktiven Sauerstoffes (Bedeckungsgrad)

Die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Teilschrittes, der Reoxidation, hängt von dem Partialdruck des Gasphasensauerstoffes und dem Anteil an reduziertem Katalysator ab.

$$r_2 = k_2 \cdot p_{O_2}^n \cdot (1-\Theta) \quad (3-2)$$

r_2 = Reaktionsgeschwindigkeit, mol s⁻¹

k_2 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, mol s⁻¹ Pa⁻ⁿ

p_{O_2} = Partialdruck des Sauerstoffes, Pa

n = Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffes

$1-\Theta$ = Anteil an reduziertem Katalysator

Die beiden Einzelschritte der Reduktion und der Reoxidation des Katalysators können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Vielmehr laufen sie gleichzeitig nebeneinander ab. Dies hat zur Folge, daß sich im stationären Betrieb eines Reaktors zur heterogen katalysierten Partialoxidation ein Gleichgewichtszustand einstellt. Der Katalysator wird also in einem mittleren Oxidationsgrad vorliegen.

3.2.3 Der remote-control-Mechanismus

Damit ein remote-control-Mechanismus auftreten kann, müssen mindestens zwei Oxide in dem Katalysator enthalten sein [10]. Dem katalytisch aktiven Oxid A wird ein zweites Oxid B zugemischt, das keine katalytische Aktivität besitzen muß. Allgemein läßt sich die Rolle einer Phase B, die einer anderen Phase A beigemischt wird, durch einen oder mehrere der folgenden Mechanismen erklären:

- Die Phase B hilft, die Phase A zu dispergieren.
- Die Phase B verhindert das Zusammensintern der Phase A.
- Die Phase B wirkt mit der Phase A in einem bifunktionellen katalytischen Mechanismus zusammen.
- Die Phase B „verunreinigt“ die Phase A und die so entstehende Mischphase besitzt eine höhere Aktivität oder Selektivität als die ursprünglichen Phasen.
- Die Phase B bewirkt die Übertragung von sogenannten spill-over-Spezies auf die Oberfläche der Phase A, wodurch das katalytische Verhalten der Phase A verändert wird.

Den letztgenannten Mechanismus bezeichnet man als remote-control-Mechanismus. Für den Spezialfall eines aus zwei Oxiden A und B bestehenden Katalysators wird der remote-control-Mechanismus im folgenden genauer erläutert (vgl. Abb. 3-15). Die eigentlich katalytisch aktive Phase A dient als Akzeptor für sogenannten spill-over-Sauerstoff O_{SO} . Dieser spill-over-Sauerstoff wird von dem zweiten Oxid, dem sogenannten Donoroxid B, das der katalytisch aktiven Phase beigemischt ist, erzeugt. Er gelangt durch Oberflächendiffusion d vom Donoroxid zum Akzeptoroxid, was einen unmittelbaren Kontakt C zwischen den beiden Oxiden voraussetzt. Das Donoroxid dient somit als Reservoir, um Sauerstoff nachzuliefern, der von dem katalytisch aktiven Oxid durch Reaktion mit der zu oxidierenden Substanz verbraucht wurde. Der Gasphasen-sauerstoff oxidiert dann wieder das durch Abgabe von spill-over-Sauerstoff reduzierte Donoroxid.

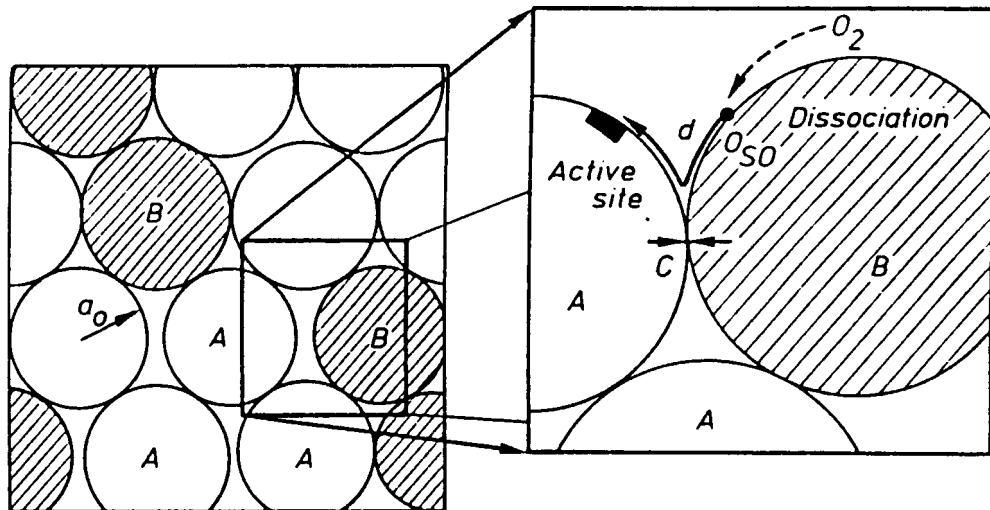


Abb. 3-15 Schematische Darstellung des remote-control-Mechanismus [10]. a_0 : Radius der Partikel A, A: katalytisch aktives Akzeptoroxid, B: Donoroxid, C: Kontakt zwischen beiden Oxiden, d : Weg des spill-over-Sauerstoffes O_{SO} .

Durch verschiedene Markierungsversuche von MoO_3 / α - Sb_2O_4 -Mischungen mit ^{18}O konnte die Wanderung von Sauerstoff auf der Oberfläche von Oxiden nachgewiesen werden [11]. Der spill-over-Sauerstoff zeigt eine Reihe von Einflüssen auf die heterogen katalysierte Oxidation. Zunächst einmal kann er direkt mit der zu oxidierenden Spezies reagieren. Dieser Effekt ist jedoch von untergeordneter Bedeutung. Weitaus größere Bedeutung kommt dem spill-over-Sauerstoff als aktivierende Spezies zu. Er kann zum einen neue aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche bilden. Zum anderen werden bereits bestehende aktive Zentren, die im Laufe der Reaktion deaktiviert wurden, wieder regeneriert. Z. B. werden Coke-Ablagerungen durch spill-over-Sauerstoff abgebrannt. Reduzierte katalytisch aktive Plätze lassen sich durch spill-over-Sauerstoff wieder reoxidieren. Dieser Effekt tritt z. B. bei MoO_3 auf, bei dem leicht Mo^{6+} zu Mo^{5+} oder sogar Mo^{4+} reduziert wird. Durch Mischung von MoO_3 mit α - Sb_2O_4 wird die Reoxidationsrate stark erhöht, was auf das Auftreten von spill-over-Sauerstoff zurückgeführt wird. Ein weiterer Effekt, der vom spill-over-Sauerstoff verursacht wird, ist die Stabilisierung der katalytisch aktiven Phase.

3.2.4 Mo-V-W-Mischoxidkatalysatoren

Zur Acrylsäuresynthese wird ein kupferhaltiger Mo-V-W-Mischoxidkatalysator eingesetzt [12]. Von Böhling [13] wurde eine sogenannte Matrixphase der Zusammensetzung $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ untersucht, in der die eigentlich aktive Phase der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure enthalten ist. Eine exakte Strukturaufklärung, wie sie bei den im folgenden beschriebenen Heteropolysäurekatalysatoren (vgl. Kapitel 3.2.5) erfolgte, ist hier bislang noch nicht möglich. Der Grund liegt in dem teilamorphen Zustand des Katalysators, der eine Aufklärung der Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse erschwert. Zwar ist es gelungen, kristalline Mo-V-W-Proben zu synthetisieren, diese weisen jedoch deutlich schlechtere katalytische Eigenschaften auf als die amorphen Katalysatoren. In den aktiven Katalysatoren liegt vermutlich eine Vielzahl unterschiedlicher Oxide, Suboxide und Mischoxide vor. Hibst [14] konnte zeigen, daß das Röntgendiffraktogramm von $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ durch Addition von Röntgendiffraktogrammen von einem amorphen Anteil, einer MoO_3 -Phase und einer VMoO_5 -Phase mit V_2O_5 -Struktur simuliert werden kann. Die Sauerstoffabgabe sollte, wie in Abb. 3-16 dargestellt, durch den Übergang der wenig geordneten MoO_3 -Struktureinheiten zu den faserigen VMoO_5 -Scherstruktureinheiten erfolgen.

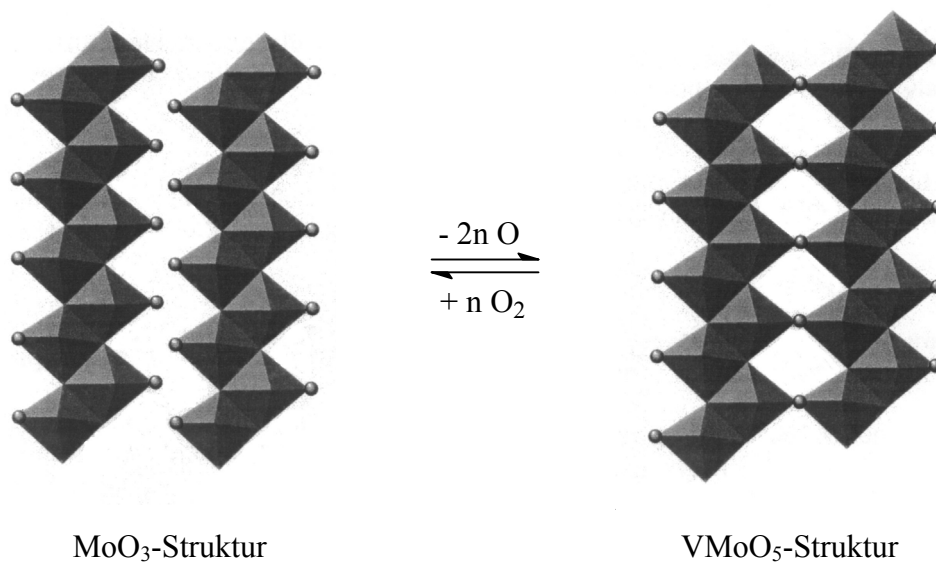


Abb. 3-16 Sauerstoffabgabe und -aufnahme durch Wechsel zwischen MoO_3 - und V_2O_5 -Struktureinheiten [14].

Werner et al. [15] postulieren aufgrund von XRD- und HRTEM-Untersuchungen einen glasartigen nanokristallinen Zustand von $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ als aktive Phase des Acrylsäureka-

talysators. Reduzierte Molybdänzentren sind für die Sauerstoffaktivität des Katalysators verantwortlich. Sie sind aber nicht Bestandteil der Kristallstruktur von $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$.

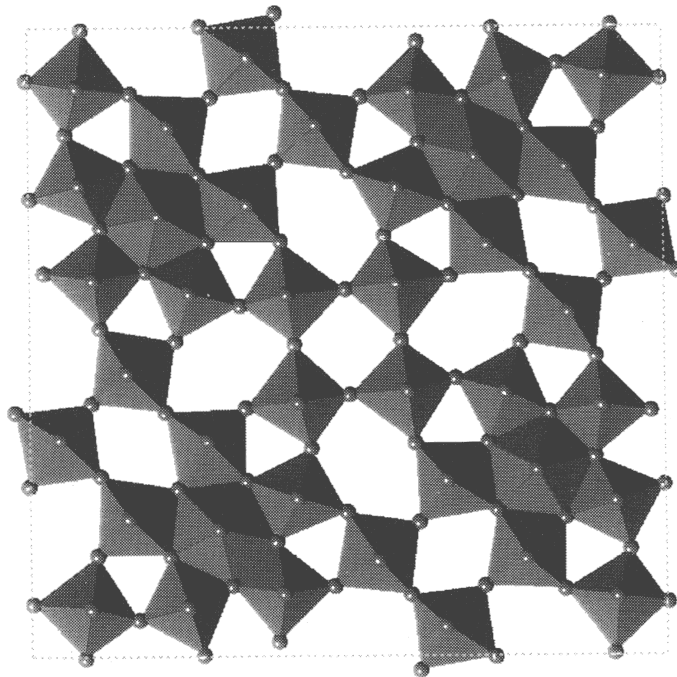


Abb. 3-17 $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ -Struktur projiziert in der a-b-Ebene [15].

Die in der Abb. 3-17 dargestellte Struktur besteht aus miteinander über Ecken verknüpften MO_6 -Oktaedern ($M = \text{Mo}$ oder V). Jeweils fünf Oktaeder sind so angeordnet, daß sie mit jeweils einer Kante die fünf äquatorialen Kanten einer pentagonalen MO_7 -Bipyramide darstellen. Die aus den MO_6 -Oktaedern und den MO_7 -Bipyramiden gebildeten Ebenen sind mit benachbarten Ebenen über terminale Sauerstoffatome verknüpft. Innerhalb der Ebenen weisen die Struktureinheiten eine hohe Beweglichkeit auf. Eine Sauerstoffabgabe ist daher relativ einfach durch einen Wechsel von eckenverknüpften zu kantenverknüpften Oktaedern möglich (vgl. Abb. 3-18), was nach [15] eine geringere Aktivierungsenergie benötigt als die Bildung der oben beschriebenen Scherebenen.

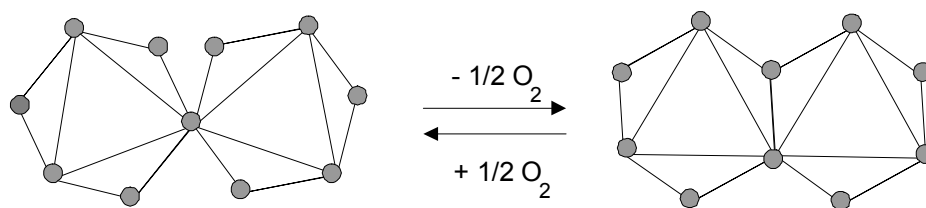


Abb. 3-18 Sauerstoffabgabe und –aufnahme durch Wechsel zwischen Ecken- und Kantenverknüpfung von Oktaedern [8].

Im mittleren Infrarot-Bereich weisen Metalloxide Schwingungsbanden auf. In der Abb. 3-19 ist das Spektrum des Mischoxides $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ dargestellt, das genau wie $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ eine Scherstruktur aufweist und im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurde.

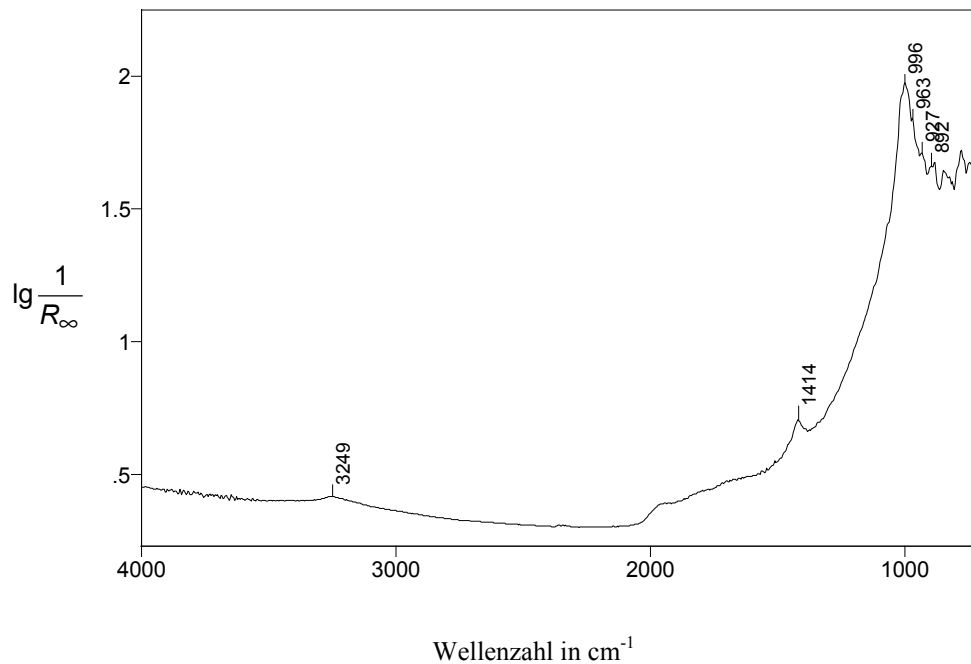


Abb. 3-19 Bandenlagen des Mo-V-W-Mischoxides $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bei 300 °C in Gegenwart von 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 .

Die beiden Banden bei 3249 und 1414 cm^{-1} werden von OH-Valenzschwingungen von Kristallwasser oder nach [16] von Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen hervorgerufen. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich erkennt man eine intensive Bande bei 996 cm^{-1} und mehrere schwächere Banden nach niedrigeren $\tilde{\nu}$. Die intensive Bande könnte nach [17] auf terminale Mo=O-Gruppen hinweisen. Mitchell et al. [18] und Trifiro et al. [19] finden, daß in diversen Molybdaten die Mo=O-Schwingung von 1000 bis 910 cm^{-1} variieren kann. Nach [20] finden sich V=O-Schwingungen bei 1035 bis 1000 cm^{-1} . Für Mischungen von MoO_3 und V_2O_5 werden in [21] Banden von 1015 bis 980 cm^{-1} beschrieben. Generell kann man festhalten, daß Mo=O-Banden in der Regel bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ vorliegen als V=O-Banden. Erschwerend kommt jedoch hinzu, daß die Banden auch noch von W=O-Schwingungen überlagert werden, die nach [4] auch bei $\pm 1000\text{ cm}^{-1}$ angesiedelt sein können. Letztendlich sorgen die aus dem Heteropoly-säuresalz bekannten P-O-Schwingungen (vgl. Kapitel 3.2.5) ebenfalls für eine Überlagerung. Bei den Versuchen an dem Mischoxiddkatalysator ist eine exakte Zuordnung der

Metall-Sauerstoff-Schwingungen also nicht möglich. Es liegt nur ein breiter Bereich vor, der unterhalb von 1000 cm^{-1} auch noch diverse Schwingungen von über Sauerstoffatomen verbrückten Metallatomen aufweist.

3.2.5 Heteropolysäurekatalysatoren

Heteropolysäuren weisen eine Vielzahl von zum Teil sehr unterschiedlichen Strukturen und Verbindungen auf [22]. Aufgrund ihrer Säure- und Redox Eigenschaften sind die Heteropolysäuren der allgemeinen Zusammensetzung $\text{H}_{(8-x)}[(\text{X}^{(+x)}\text{O}_4)(\text{M}_{12}\text{O}_{36})]$ der Polyoxometallatbildner (M) Molybdän^(+VI) und Wolfram^(+VI) für die Katalyse am interessantesten [23]. Als Zentralatom (X) dient z. B. Phosphor^(+V). Diese Heteropolysäuren besitzen die sogenannte Keggin-Struktur, die 1933 von Keggin an $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgeklärt wurde. Lediglich eine kleine Anzahl von Molybdän- oder Wolframatomen kann gegen andere Atome, wie z. B. Vanadium^(+V), ausgetauscht werden, ohne daß dieser Strukturtyp verlorengeht. Heteropolysäuren vom Keggin-Typ setzen sich im Festkörper aus Heteropolyanionen, Protonen bzw. Kationen und Wasser zusammen. Sie werden auch als 12-Heteropolyverbindungen bezeichnet.

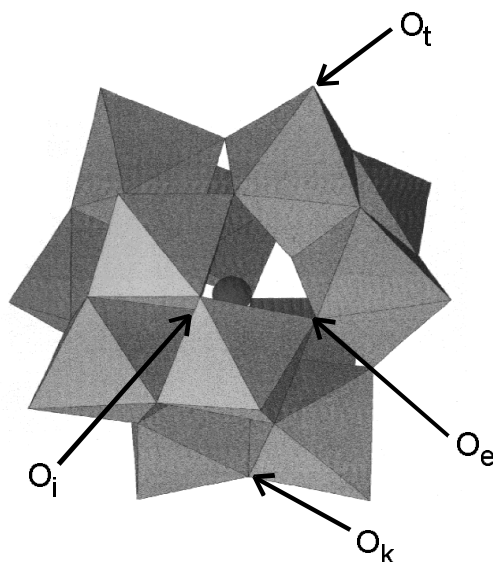


Abb. 3-20 Aufbau eines Keggin-Anions mit Zentralatom X und 12 MO_6 -Oktaedern (Primärstruktur): O_t : terminaler, O_i : innerer, O_k : kanten- und O_e : eckenverknüpfter Sauerstoff.

Den Aufbau des Heteropolyanions bezeichnet man als Primärstruktur (vgl. Abb. 3-20). Es handelt sich hierbei um Verbindungen mit einem tetraedrisch von Sauerstoff koordiniertem Zentralatom X (XO_4 -Tetraeder), das von insgesamt 12 MO_6 -Tetraedern umgeben ist. Jeweils drei dieser Oktaeder sind zu M_3O_{13} -Triplets zusammenkondensiert. Diese Einheiten sind über Ecken miteinander verknüpft und umschließen das Zentralatom. Die Anionen weisen, sofern sie nur eine Art von Metallatom enthalten, eine T_d -Symmetrie auf. Sie besitzen vier strukturell unterscheidbare Sauerstoffatome, die alle eine definierte Metall-Sauerstoff-Schwingung im mittleren Infrarot-Bereich besitzen und sich daher gut mit der im Kapitel 3.3 beschriebenen IR-Spektroskopie nachweisen lassen. Im einzelnen unterscheidet man [24]:

- Vier zentrale bzw. innere Sauerstoffatome O_i , welche die vier M_3O_{13} -Triplets mit dem Zentralatom (z. B. P) verbinden.
- Zwölf terminale Sauerstoffatome O_t , die jeweils nur an ein Schalenatom (z. B. Mo, W) gebunden sind.
- Zwölf Brückensauerstoffatome O_k , die durch Kantenverknüpfungen für die Verbindung der MO_6 -Oktaeder in den M_3O_{13} -Einheiten sorgen.
- Zwölf Brückensauerstoffatome O_e , welche durch Eckenverknüpfungen die vier M_3O_{13} -Einheiten verbinden.

Die Anordnung von Heteropolyanionen, Protonen bzw. Kationen und Wasser wird als Sekundärstruktur bezeichnet. Auch hier gibt es wieder verschiedene Strukturtypen. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet bei hohen Wassergehalten eine Struktur aus, bei der die Heteropolyanionen ein kubisch innenzentriertes Gitter einnehmen und $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ -Gruppen jeweils vier Heteropolyanionen über deren terminale Sauerstoffatome verknüpfen. Die $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ -Pseudokationen können durch Kationen, wie z. B. Cs^+ , ersetzt sein. Dabei bleibt das kubisch innenzentrierte Gitter erhalten, wie in Abb. 3-21 dargestellt ist. Das in den Heteropolysäuren enthaltene Wasser wird in zwei Arten unterschieden: Kristallwasser und Konstitutionswasser. Das konstitutionelle Wasser ist das Wasser, das an den $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ -Brücken zwischen den Heteropolyanionen beteiligt ist. Es ist fester gebunden als das Kristallwasser. Seine Entfernung bewirkt eine Zerstörung der Sekundärstruktur.

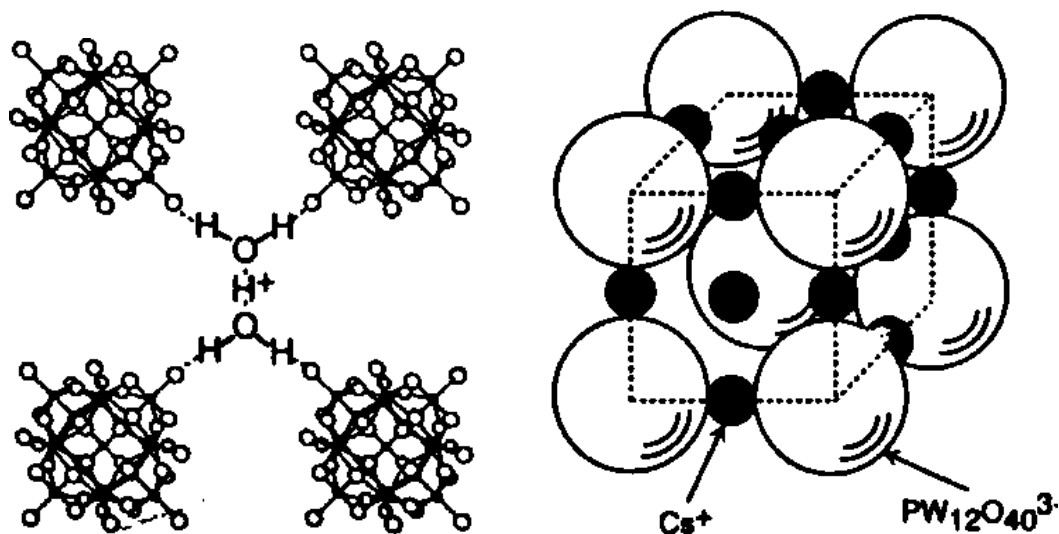


Abb. 3-21 Sekundärstruktur von $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [22].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Heteropolysäure sowie deren Cäsiumsalze besitzen die formale Zusammensetzung $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $0 \leq x \leq 4$. Ihre Struktur konnte erst kürzlich geklärt werden [25]. Alle Cäsiumverbindungen weisen die oben beschriebene Sekundärstruktur auf. Allerdings liegt lediglich bei $x = 3$ eine vollständige Besetzung aller Kationengitterplätze durch Cäsiumionen und aller Anionenplätze durch Heteropolyanionen vor. In den anderen Salzen treten im Kationen- bzw. Anionenuntergitter teilweise Fehlstellen auf. Die Gesamtsymmetrie wird dabei aber nicht erniedrigt. Die freie Säure besitzt ein triklinisches Gitter.

Wie bereits oben erwähnt, zeichnen sich die Heteropolysäuren und ihre Salze dadurch aus, daß sie genau definierte Metall-Sauerstoff-Schwingungen aufweisen. Anhand des in der Abb. 3-22 dargestellten IR-Spektrums des am häufigsten im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Heteropolysäuresalzes $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ sollen die Bandenzuordnungen erläutert werden:

- | | |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3447 cm^{-1} | OH-Valenzschwingung von adsorbiertem Wasser oder über H-Brücken vernetzten OH-Gruppen |
| 3229 cm^{-1} | OH-Valenzschwingung von konstitutionellem Wasser oder Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen |
| 2119 cm^{-1} | Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbande |
| 2038 cm^{-1} | Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbande |

1930 cm ⁻¹	Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbande
1414 cm ⁻¹	OH-Deformationsschwingung von konstitutionellem Wasser oder Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen
1075 cm ⁻¹	P-O-Schwingung der Keggin-Einheit
1031 cm ⁻¹	V=O-Schwingung von Kationen
1002 cm ⁻¹	Mo=O-Schwingung der Keggin-Einheit
903 cm ⁻¹	Mo-O-Mo-Schwingung der Keggin-Einheit (Eckenverknüpfungen)
840 cm ⁻¹	Mo-O-Mo-Schwingung der Keggin-Einheit (Kantenverknüpfungen)

Die Zuordnung der OH-Banden kann nach [16] und [26], der Oberton- und Kombinationsschwingungsbanden nach [16], [20] und [26] sowie der Schwingungen des Keggin-Anions nach [27] und [28] erfolgen. Die Bande bei 1031 cm⁻¹ weist nach [29] auf VO²⁺-Kationen in der Struktur hin. Durch die Entfernung eines Molybdänatoms und den Einbau eines Vanadiumatoms in einen Oktaeder kommt es zu einer Verzerrung des PO₄-Tetraeders, was in einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ an der P-O-Bande resultiert [29], die ebenfalls nachzuweisen ist.

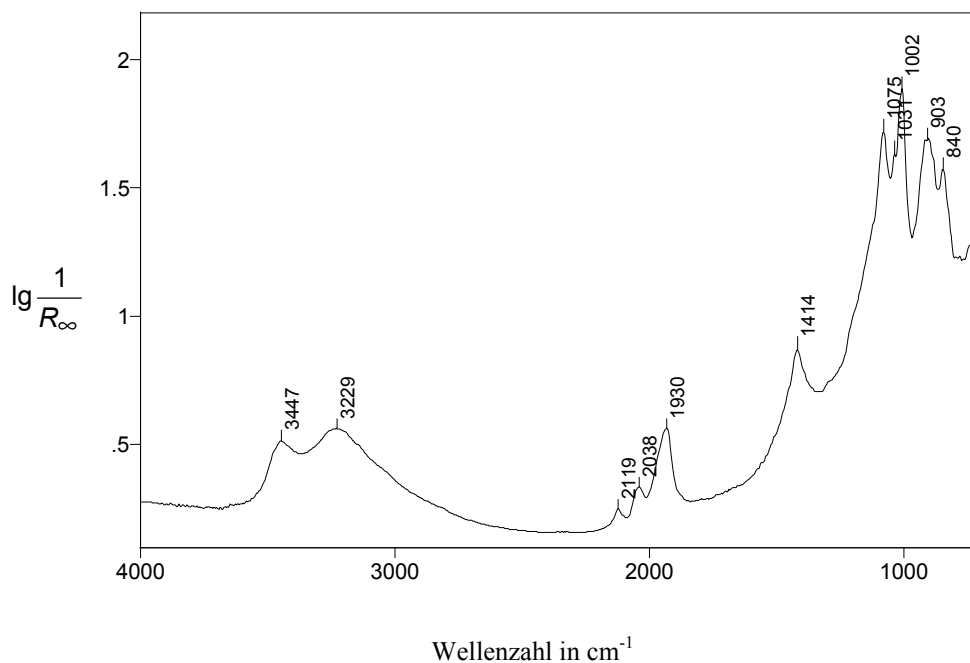


Abb. 3-22 Bandenlagen des Heteropolysäuresalzes Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ bei 300 °C in Anwesenheit von 20 % (L L⁻¹) O₂ in N₂.

3.2.6 Charakterisierung von Katalysatoren

Zur Charakterisierung von Katalysatoren sind eine Vielzahl von Methoden bekannt, die sich in Ex-situ- und In-situ-Methoden unterteilen lassen. In-situ-Methoden dienen zur Katalysatoruntersuchung unter Reaktionsbedingungen. Dies ist von großer Bedeutung, da die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen meist in einer anderen Form vorliegen als ex situ. Man spricht häufig auch bei Katalysatoren von „lebenden Systemen“. Oxidationszustand, Phasenzusammensetzung, Adsorbate, die an einem arbeitenden Katalysator vorliegen, lassen sich in der Regel nicht konservieren, um sie zu untersuchen, nachdem der Katalysator aus dem Reaktor ausgebaut wurde. Die Ergebnisse aus solchen Post-mortem-Analysen an Ausbauproben können daher deutlich von den Zuständen abweichen, die am Katalysator unter Reaktionsbedingungen vorliegen.

Als typische Ex-situ-Methoden können z. B. die Quecksilberporosimetrie und die BET-Methode genannt werden. Die Porenradienverteilung eines Katalysators kann man mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmen. Durch Anwendung der nach Brunauer, Emmet und Teller benannten BET-Methode läßt sich die Gesamtoberfläche des Katalysators bestimmen.

Viele der Untersuchungsmethoden [30], die zum Studium von heterogen katalysierten Reaktionen eingesetzt werden, beruhen darauf, daß man Teilchenstrahlen wie Elektronen oder Ionen auf den Katalysator sendet. Aus der Veränderung dieser Materiestrahlen (Energie, Impuls u. a.) kann man Rückschlüsse auf die Struktur des Festkörpers ziehen. Diese Methoden setzen allerdings voraus, daß man im Vakuum, also unter Ex-situ-Bedingungen, arbeitet. Zur Untersuchung von Katalysatoren unter In-situ-Bedingungen greift man dagegen auf Techniken zurück, die elektromagnetische Strahlung (NMR, IR, UV, VIS, Röntgen) verwenden, die eine reaktive Atmosphäre durchdringen kann. Die Infrarotspektroskopie hat sich daher zu einer etablierten Methode für solche Untersuchungen entwickelt.

3.3 IR-Spektroskopie heterogen katalysierter Reaktionen

3.3.1 Grundlagen von Transmissions- und DRIFT-Spektroskopie

Am häufigsten werden in der Infrarotspektroskopie Transmissionsmessungen angewendet, bei denen eine Schwächung des Primärstrahles aufgrund von Absorptionen in der Probe erfolgt. Mit Hilfe einfacher Meßanordnungen lassen sich Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase untersuchen. Aus der Bandenlage gewinnt man qualitative und aus der Bandenintensität mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes quantitative Informationen.

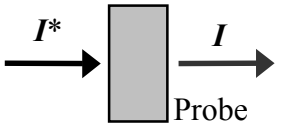
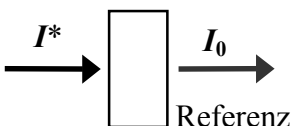
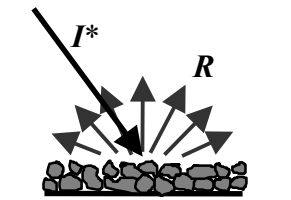
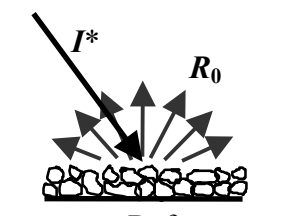
	<p>Lambert-Beer'sches Gesetz:</p> $T = \frac{I}{I_0} = 10^{-E} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$ <p> I^* = Primärstrahlung T = Transmission mit $T \in [0;1]$ E = Extinktion ε = mol. dekad. Extinktionskoeffizient, $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ c = Konzentration, mol L^{-1} d = Schichtdicke, cm </p>
<p>Transmission</p> 	
	<p>Kubelka-Munk Gleichung:</p> $R_\infty = \frac{R}{R_0} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K}{S} \left(2 + \frac{K}{S} \right)}$ <p> R_∞ = Reflexionsgrad mit $R_\infty \in [0;1]$ K = $2 \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c$ = Absorptionsmodul, cm^{-1} S = const. = Streumodul, cm^{-1} </p>
<p>Diffuse Reflexion</p> 	

Abb. 3-23 Transmissions- und DRIFT-Spektroskopie [31].

Bei der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT-Spektroskopie) wird ein Primärstrahl auf eine pulverförmige Probe fokussiert. Das Pul-

ver wirkt wie eine Ansammlung vieler kleiner Spiegel und sorgt so für eine diffuse Reflexion des eindringenden IR-Strahles in alle Richtungen des Halbraumes oberhalb der Probe. Bei dieser Methode kommt es zu einer Schwächung der Strahlung sowohl durch Absorptionen IR-aktiver Spezies als auch durch Reflexionen. Am Detektor des Spektrometers wird daher eine geringere Strahlungsintensität verzeichnet, als man allein aufgrund von Absorptionen in der Probe erwarten würde. Um IR-Spektren mit einem ausreichenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, muß zum einen gewährleistet werden, daß durch eine geeignete meßtechnische Anordnung keine gerichtet reflektierte Primärstrahlung detektiert wird. Zum anderen benötigt man Spektrometer mit starken Strahlungsquellen und empfindlichen Detektoren. Zum Auffangen eines möglichst großen Anteils der diffus reflektierten Strahlung sind verschiedene optische Systeme entwickelt worden, die in der Literatur [32] - [37] beschrieben wurden. Um den Reflexionsgrad R_{∞} einer Probe bestimmen zu können, muß man eine Referenzmessung mit einer anderen Probe durchführen, welche die auffallende Strahlung möglichst vollständig und diffus reflektiert, ohne zu absorbieren, d. h. die Referenzprobe sollte im Idealfall einen Reflexionsgrad von Eins besitzen. Dies kann in der Praxis nicht erreicht werden, da auch hochreine Substanzen immer eine geringe Absorption zeigen. Deshalb verwendet man in der Regel diejenige Substanz als Referenz, die zur Verdünnung der Probe eingesetzt wird oder eine Probe, die möglichst keine IR-Absorptionen in dem zu untersuchenden Bereich aufweist. Der Reflexionsgrad R_{∞} wird analog des Transmissionsgrades als Quotient der Strahlungsintensität mit Probe zu der Strahlungsintensität mit Referenzsubstanz ermittelt (vgl. Abb. 3-23).

Beim Durchgang durch eine streuende Probe, wie z. B. Pulver oder Fasern, wird die Strahlung teilweise absorbiert. In Bereichen starker Absorption steht daher weniger Strahlung für diffuse Reflexion zur Verfügung als in absorptionsarmen Spektralbereichen. Vergleicht man ein Transmissions- mit einem diffusen Reflexionsspektrum, so ergeben sich, unter der Annahme konstanten Streuverhaltens, bei identischen Bandenlagen unterschiedliche Bandenintensitäten (vgl. Abb. 3-24). Banden, die im Transmissionspektrum hohe Intensitäten besitzen, weisen im Spektrum der diffusen Reflexion geringere Intensitäten auf und umgekehrt. Diese Nivellierung wird durch die Mittelung über verschieden lange Wege durch die streuende Probe erklärt [33]. Hieraus ergibt sich aber gleichzeitig ein enormer Vorteil für die diffuse Reflexionsspektroskopie. Banden, die im Transmissionsspektrum aufgrund ihrer geringen Intensität kaum nachweisbar

sind, werden im diffus reflektierten Spektrum deutlicher sichtbar. Interessieren also lediglich qualitative Aussagen, kann man alleine durch die Anwendung der diffusen Reflexionsspektroskopie wenig intensive Banden verstärken. Dies ist ein Grund, warum die DRIFT-Spektroskopie zur Detektion von Adsorbaten auf Katalysatoren, die normalerweise nur in geringen Oberflächenkonzentrationen vorliegen, prädestiniert ist. Aber auch quantitative Aussagen lassen sich aus DRIFT-Spektren erhalten. Durch Anwendung der Kubelka-Munk-Transformation [33] gelangt man von einem Spektrum der diffusen Reflexion zu einem Spektrum, das einem Extinktionsspektrum identisch ist und bei dem eine direkte Proportionalität zwischen der Konzentration des Analyten und der Reflektivität der Probe vorliegt.

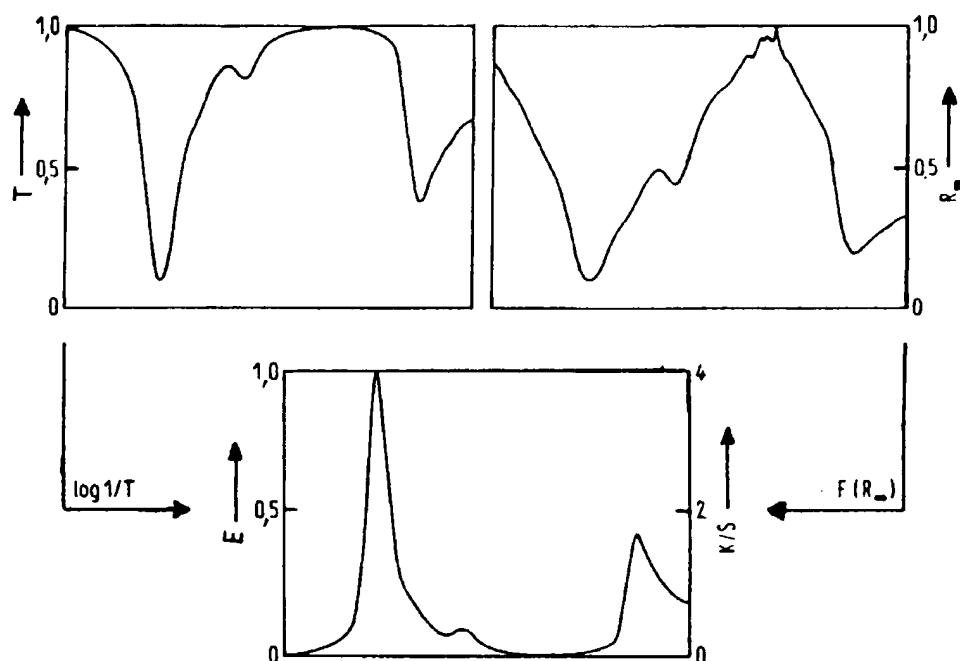


Abb. 3-24 Unterschiedliche Erscheinungsbilder der Spektren der Transmission (T) und der diffusen Reflexion (R_{∞}) bei übereinstimmendem Verlauf des Extinktionsspektrums (E) und des mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion $F(R_{\infty})$ transformierten Reflexionsspektrums K/S [33].

Das 1931 von Kubelka und Munk eingeführte Modell [38] ist bis heute das allgemeinste und gebräuchlichste Modell, das eine Umwandlung von einem gemessenen diffus reflektierten Spektrum in ein Spektrum ermöglicht, das mit Transmissions- oder Extinktionsspektren verglichen werden kann. Die grundlegenden Gedanken sind im folgenden dargestellt. Für weitergehende Informationen sei auf die Literatur [32] - [34] und [38] - [40] verwiesen. In dem ursprünglich für die Ermittlung der Dicke eines deckenden Farbanstriches entwickelten Kubelka-Munk-Modell wird die Probe als Kontinuum be-

trachtet. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die Partikel klein sind gegenüber der betrachteten Schichtdicke. Es erfolgt eine eindimensionale Bilanzierung des Strahlentransportes. Man betrachtet eine Probe, die in der Ebene ihrer Oberfläche und in einer Richtung senkrecht dazu unendlich ausgedehnt ist. Nur der Strahlungsfluß entlang dieser senkrechten Achse wird berücksichtigt. Aussagen über die Verteilung in radialer Richtung, parallel zur Oberfläche, werden nicht getroffen. Der Reflexionsgrad umfaßt alle wieder austretende Strahlung, gleichgültig, wo dies in der Oberflächenebene geschieht. Durch Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe erfolgt eine Schwächung des Strahlungsflusses und eine Richtungsumkehr. Dies wird durch einen Absorptionsmodul K und einen Streumodul S beschrieben. Beide Größen sind wellenzahlabhängig und haben die Dimension einer reziproken Länge.

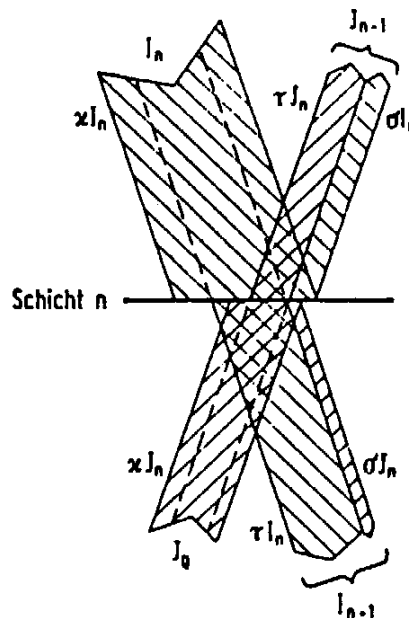


Abb. 3-25 Wirkung einer streuenden und absorbierenden Schicht auf die auftreffenden Strahlungsflüsse I_n und J_n , wobei χ , σ und τ die absorbierten, gestreuten und durchgelassenen Anteile bezeichnen (die Winkelverteilung der Strahlung ist nicht berücksichtigt) [33].

Zur Ableitung der Kubelka-Munk-Funktion [38] zerlegt man eine Probe in mehrere Schichten. Jede Schicht wird von zwei Seiten bestrahlt: Zum einen von der von außen bestrahlten Oberfläche, zum anderen von der von den darunterliegenden Schichten reflektierten Strahlung. Beide Strahlungsflüsse laufen in entgegengesetzter Richtung und werden durch Absorption und Streuung in der Schicht vermindert. Eine Verstärkung des

Strahlungsflusses erfolgt durch die Streuung des entgegengesetzten Strahlungsflusses. An einer beliebigen Stelle beträgt die Intensität der nach unten gehenden Strahlung i und der durch Reflexion, Brechung und Beugung nach oben gehenden Strahlung j . Betrachtet man eine differentielle Schicht der Dicke dx_S , so wird ein konstanter Anteil:

$$K dx_S + S dx_S$$

der durch die Schicht durchtretenden Strahlung absorbiert und gestreut. Beim Durchgang durch die Schicht wird i um:

$$(S + K) i dx_S$$

geschwächt. Da die nach oben gehende, bereits gestreute Strahlung j wiederum nach unten gestreut wird, läßt sich ihre Schwächung analog beschreiben:

$$(S + K) j dx_S.$$

Die der nach unten gehenden Strahlung durch Streuung (nicht durch Absorption) entzogene Intensität erhöht die Intensität der nach oben gehenden Strahlung und umgekehrt. Aus dieser Überlegung ergeben sich zwei simultane Differentialgleichungen:

$$- di = - (S + K) i dx_S + S j dx_S \quad (3-3)$$

$$dj = - (S + K) j dx_S + S i dx_S. \quad (3-4)$$

Die Differentialgleichungen (3-3) und (3-4) werden durch i bzw. j dividiert und anschließend addiert. Man erhält:

$$d \ln \frac{j}{i} = -2 (S + K) dx_S + \left(\frac{i}{j} + \frac{j}{i} \right) \cdot S dx_S \quad (3-5)$$

Setzt man $\frac{j}{i} = z$ und trennt die Variablen, so folgt:

$$\int_{Rg}^{Rg'} \frac{dz}{z^2 - \frac{S+K}{S} \cdot z + 1} = z \int_0^{X_S} dx_S \quad (3-6)$$

Rg = Reflexionsgrad der betrachteten Schicht, mit $Rg \in [0;1]$

Rg' = Reflexionsgrad der darunterliegenden Schicht, mit $Rg' \in [0;1]$

x_S = Dicke eines Teiles der Schicht, m

X_S = Dicke der gesamten Schicht, m

Die Reflexionsgrade Rg bzw. Rg' sind definiert als Verhältnis von rücklaufendem Strahlungsfluß zu einlaufendem Strahlungsfluß. Sie sind dimensionslos und nehmen Werte zwischen Null und Eins an. Durch Partialbruchzerlegung läßt sich die Gleichung (3-6) in den angegebenen Grenzen integrieren:

$$\ln \frac{(Rg - a - \sqrt{a^2 - 1}) \cdot (Rg' - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(Rg' - a - \sqrt{a^2 - 1}) \cdot (Rg - a + \sqrt{a^2 - 1})} = 2 \cdot S \cdot X_s \cdot \sqrt{a^2 - 1} \quad (3-7)$$

$$a = \frac{S + K}{S} \quad (3-8)$$

Für $Rg' = 0$ und $\lim_{X_s \rightarrow \infty}$, also unter der Annahme einer unendlich dicken Schicht, läßt sich die Gleichung (3-7) nach Rg auflösen:

$$Rg = R_{\infty} = a - \sqrt{a^2 - 1} \quad (3-9)$$

R_{∞} = Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht, mit $R_{\infty} \in [0;1]$

Setzt man Gleichung (3-8) in die Gleichung (3-9) ein und löst nach K/S auf, so gelangt man zu der Kubelka-Munk-Funktion, die in der diffusen Reflexionsspektroskopie verwendet wird (vgl. auch Abb. 3-23):

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{K}{S}. \quad (3-10)$$

Der Absorptionsmodul K ist definiert durch die Gleichung:

$$K = 2 \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c, \quad (3-11)$$

mit: ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

und c = Konzentration, $mol \cdot L^{-1}$.

Der Streumodul S wird für die meisten Anwendungsfälle als konstant betrachtet. Entsprechend der Gleichung (3-10) gelangt man somit durch die Einführung des Absorptionsmodules K und des Streumodules S zu einer direkten Proportionalität zwischen $F(R_{\infty})$ und ε bzw. c . Auf diese Weise kann das Spektrum zur Identifizierung eines Analyten bzw. zur quantitativen Analyse eingesetzt werden.

Um die Kubelka-Munk-Theorie zur Auswertung heranziehen zu können, muß eine isotrope Streuung gewährleistet sein. Diese Bedingung ist weitgehend erfüllt, wenn das zu untersuchende Medium aus dicht gepackten, ungleichmäßig geformten Teilchen besteht, deren Größe kleiner oder gleich der Wellenlänge des Lichtes ist. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sollte die Partikelgröße der untersuchten Proben konstant sein, da die Spektren stark von der Partikelgröße abhängen. Außerdem stellen Packungsdichte und Homogenität ein wesentliches Kriterium dar, um reproduzierbare quantitative Untersuchungen an pulverförmigen Proben durchzuführen.

Ein Effekt, der bei der diffusen Reflexion nicht außer acht gelassen werden darf, ist die sogenannte Fresnell-Reflexion. Sie tritt bei unverdünnten pulverförmigen Proben an den unterschiedlich orientierten Facetten der Körner auf. Aufgrund dieser Erscheinung entstehen Bandenverschiebungen und -verzerrungen, die weder durch die Geometrie der Meßanordnung, noch durch die Verwendung von Polarisatoren vollständig vermieden werden können. Dieser Effekt ist um so geringer, je schwächer die betrachtete Absorptionsbande ist und läßt sich am besten durch Verdünnung der Probe mit einer absorptionsarmen Matrix minimieren. Bei der In-situ-Untersuchung von Katalysatoren sollte möglichst auf den Einsatz von Verdünnungspulvern verzichtet werden (vgl. Kapitel 3.3.2). Da bei der Untersuchung von Adsorbaten nur geringe Bandenintensitäten auftreten, kann der Fresnell-Effekt hier ohnehin vernachlässigt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Methoden, die auf diffuser Reflexion beruhen, komplementär sind zu Transmissionsmessungen. Voraussetzung zu ihrer Anwendung ist lediglich, daß die Proben streuen. Ist dies nicht der Fall können jedoch durch Verdünnung mit einem stark streuenden Material ebenfalls DRIFT-Spektren aufgenommen werden. Mit diffuser Reflexion arbeitende Methoden eignen sich besonders gut für Messungen im Bereich geringer Absorption. Sie erlauben die Messung von Oberflächenänderungen, z. B. durch adsorbierte Moleküle. Zusätzlich lassen sich aber auch Untersuchungen an Proben durchführen, die mit Transmissionsmessungen aufgrund ihrer starken Absorptionen nicht zugänglich sind, wie z. B. Kohlen [41], [42]. Ein großer Vorteil der Methoden auf Basis diffuser Reflexion ist, daß normalerweise keine besondere Probenvorbereitung notwendig ist. Somit ist die zerstörungsfreie Untersuchung oberflächennaher Schichten in situ möglich. Vergleiche zwischen verschiedenen spektroskopischen Methoden und der DRIFTS-Technik sowie die Angabe alternativer Untersuchungsmethoden sind in der Literatur [32] - [34], [36], [43] und [44] angegeben.

3.3.2 Transmissions- und DRIFT-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse

Die gängigste Aufnahmetechnik bei der Anwendung der IR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Heterogenkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen ist das Arbeiten in Transmission. Um Transmissionsspektren von Katalysatorpulvern zu erhalten, werden diese mit Kaliumbromid verrieben und zu Tabletten gepreßt. Ein Nachteil stellt hierbei die Wechselwirkung des Katalysatormaterials mit dem KBr dar [45]. Daß diese Wechselwirkung sogar ohne Druckausübung auftreten kann, zeigt die Abb. 3-26, bei der die DRIFT-Spektren einer reinen Heteropolysäure und einer Mischung von 11 % (g g⁻¹) Heteropolysäure in KBr dargestellt sind.

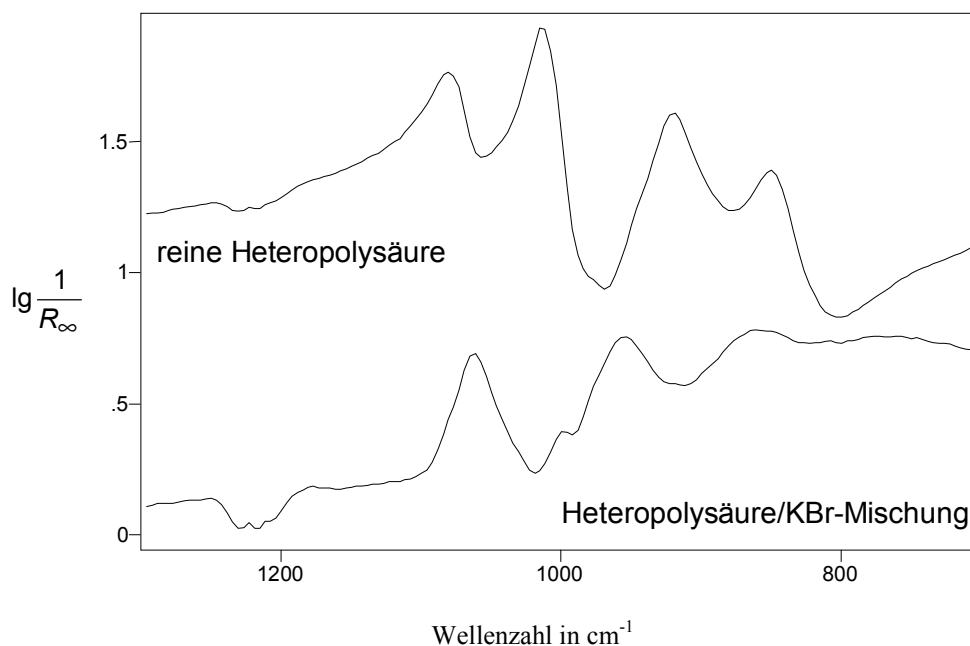


Abb. 3-26 Einfluß von KBr auf die Banden einer Heteropolysäure der Zusammensetzung $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$. Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

Eine Alternative zu dieser Methode sind die sogenannten freitragenden Preßlinge, die man durch Verdichtung des Katalysatorpulvers erhält. Der dabei aufzuwendende hohe Druck kann zu Phasenumwandlungen im Katalysator und damit zu Fehlinterpretationen führen. Bei der Herstellung der freitragenden Preßlinge muß man darüber hinaus darauf achten, daß keine zu dicken Schichten erhalten werden, da sonst die gesamte IR-Strahlung vom Katalysatormaterial absorbiert wird. Proben mit hohen Absorptionskoeffizi-

enten (meist dunkel gefärbt) lassen sich deshalb praktisch nicht mit dieser Methode untersuchen [46]. Bei beiden Techniken (KBr und freitragende Preßlinge) ergibt sich für die In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen ein weiterer Nachteil, nämlich, daß Gase nicht mehr ungehindert durch den Katalysator strömen können und somit die Diffusion der Reaktanten im Katalysatorpreßling geschwindigkeitsbestimmend wird [47]. Dies führt insbesondere bei Kinetikuntersuchungen zu Verfälschungen, was gegen die Anwendung dieser beiden Techniken spricht.

Die bei der Transmissions-Spektroskopie auftretenden Probleme können durch den Einsatz der DRIFT-Spektroskopie umgangen werden. Hier läßt sich das reine Katalysatorpulver ohne vorherige mechanische Manipulation und insbesondere ohne Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Kaliumbromid, einsetzen. Durch eine geeignete apparative Anordnung besteht darüber hinaus die Möglichkeit, Reaktionsgasmischungen durch das locker geschüttete Katalysatorpulver zu leiten, so daß eine Diffusionshemmung weitgehend vermieden werden kann. Durch eine elektrische Beheizung des Probenhalters lassen sich jetzt IR-Untersuchungen unter hohen Temperaturen und in Gegenwart eines Reaktionsgases durchführen. Heizbare und evakuierbare Zellen zur Aufnahme von DRIFT-Spektren unter Reaktionsbedingungen sind in der Literatur [37] und [48] - [52] beschrieben.

Die DRIFT-Spektroskopie wird in erster Linie für qualitative Untersuchungen eingesetzt. Will man quantitative Ergebnisse erhalten, muß man eine Transformation des diffusen Reflexionsspektrums mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung vornehmen. Ihre Anwendung setzt normalerweise eine Vermischung des Katalysatorpulvers mit einem Überschuß an Verdünnungsmittel voraus. Für die In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen kann jedoch auf den Einsatz eines störenden Verdünnungsmittels verzichtet werden, wenn man das DRIFT-Spektrum des unbeladenen Katalysators als Hintergrundspektrum verwendet [53] und die spektralen Änderungen gering sind; der Katalysator fungiert als sein eigenes Verdünnungsmedium. Die DRIFT-Spektroskopie stellt also eine geeignete Methode dar, mit der sowohl qualitative als auch quantitative Untersuchungen an Heterogenkatalysatoren unter In-situ-Bedingungen durchgeführt werden können. Insbesondere bei der Untersuchung von OH-Banden zeolithischer Systeme [52], [54] ist die DRIFT-Spektroskopie heute zu einer weit verbreiteten Untersuchungsmethode geworden.

3.4 IR-Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen

3.4.1 Allgemeines

Eine ausführliche Arbeit zur In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie stammt von Connor [55]. Er untersuchte die Umsetzung von Ethen zu Ethylenoxid an Silberkatalysatoren, entweder als Vollkontakt oder mit SiO_2 bzw. Al_2O_3 als Trägermaterial. Neben Pulvern verwendete der Autor auch zylindrische Katalysatorpellets, indem er sie so durchschnitt, daß sie exakt in den Probenhalter der DRIFTS-Zelle paßten. Um Adsorbate detektieren zu können, mußten zur Subtraktion der Gasphasenspektren dieselben entweder in einer Transmissionszelle oder in der DRIFTS-Meßzelle mit KBr als Referenz vermessen werden. Wichtig ist dabei, daß die zu subtrahierenden Spektren bei der Temperatur aufgenommen werden, bei der das eigentliche Experiment erfolgt, da sich IR-Spektren mit der Temperatur ändern. Die eigentliche Subtraktion der Gasphase erfolgte mit einem Skalierungsfaktor, den Connor an einer Stelle des Spektrums ermittelte, an der keine Adsorbatbanden erwartet wurden. Mit der verwendeten Meßzelle, die in etwa der im Kapitel 4.2.1 beschriebenen entspricht, konnten unter Reaktionsbedingungen bei Katalysatoren mit BET-Oberflächen $< 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ keine Adsorbate detektiert werden. Die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren weisen BET-Oberflächen auf, die um 1 – 2 Zehnerpotenzen unter diesem Wert liegen (vgl. Tab. 6-7). Nach Connor kann man fehlende Adsorbatbanden im DRIFT-Spektrum auf verschiedene Arten erklären. Entweder adsorbieren so wenige Moleküle, daß nur Banden von Schwingungen sichtbar werden, die hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen, oder die Oberflächenbelegung ist hoch, aber aufgrund der geringen Katalysatoroberfläche liegen dennoch zu wenige Adsorbate vor, um deutliche Banden hervorzurufen. Schließlich kann auch die Beschaffenheit des Katalysators ein ausreichend tiefes Eindringen des IR-Strahles in die Katalysatorschüttung verhindern, so daß zu wenige adsorbierte Moleküle von dem Strahl getroffen werden.

Bulushev et al. [51] untersuchten ebenfalls die Ethylenoxid-Adsorption an Al_2O_3 . Neben Transmissionsmessungen setzten sie auch die DRIFT-Spektroskopie ein. In der Literatur lassen sich darüber hinaus eine ganze Reihe von Zitaten finden, bei denen heterogen katalysierte Reaktionen mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie getestet wurden. Schneider et al. [56] beobachteten die Reduktion von NO durch NH_3 an V_2O_5 - und

TiO₂-Katalysatoren. Die CO-Adsorption auf geträgerten Pt-Katalysatoren wurde von Kappers et al. [57] untersucht. Die meisten Untersuchungen wurden allerdings an zeolithischen Systemen durchgeführt [52], [54], [58], [59]. Aufgrund ihrer OH-Gruppen sind sie für die IR-Spektroskopie prädestiniert. Übersichtsartikel, die neben In-situ-Untersuchungen an Katalysatoren, unter anderem mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie, auch weitere Felder der IR-Spektroskopie beleuchten, findet man von Putzig et al. [60], McKelvy et al. [61] und Busca [62], [63].

Bei Oxidationsreaktionen an heterogenen Katalysatoren muß immer mit einer Coke-Bildung gerechnet werden. Southward et al. [64] untersuchten die Oligomerisierung von Propen sowie die Isomerisierung von Buten auf einer Heteropolysäure der Zusammensetzung H₃PW₁₂O₄₀ und auf deren Ammoniumsalz mit Hilfe von KBr-Preßlingen. Hierbei konnten sie zwei Formen von Coke identifizieren: Coke 1, der paraffinische und in geringerem Maße olefinische bzw. polyolefinische Spezies enthält und Coke 2, der hauptsächlich aus Alkylaromaten und Polyaromaten besteht. Neben den typischen C-H-Schwingungen um 3000 cm⁻¹ treten auch Banden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ auf. Sie liegen im Bereich von 1640 bis 1545 cm⁻¹.

Für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bzw. von Methacrolein zu Methacrylsäure findet man bis auf eine Ausnahme [65], bei der DRIFTS-Messungen durchgeführt wurden, lediglich „In-situ“-Untersuchungen an freitragenden Preßlingen.

3.4.2 Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure

Für die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist nach Kripylo [66] molekular adsorbierter Sauerstoff verantwortlich, womit der Autor von der ansonsten gängigen Vorstellung, die weiter unten beschrieben wird, abweicht. Die Totaloxidation wird in diesem Falle durch den atomar gebundenen Gittersauerstoff verursacht, der dagegen bei der Oxidation von Propen zu Acrolein hoch selektiv ist. Aufgrund dieser zwei verschiedenen Arten von reaktivem Sauerstoff für die beiden Reaktionen ist es nach Kripylo bislang nicht gelungen, einen selektiven Katalysator für ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Propen zu entwickeln. Aufgrund von Isotopenexperi-

menten mit ^{18}O -markierten Bismut-Molybdän-Mischoxidkatalysatoren und $^{18}\text{O}_2$ -Untersuchungen ist für die Oxidation von Propen zu Acrolein von einer Beteiligung von Gittersauerstoff auszugehen. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Propen-Selektivoxidation nur an Metalloxidkatalysatoren abläuft, die Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen aufweisen [67], [68].

Poole et al. [65] ließen Acrolein unter statischen Bedingungen bei Zimmertemperatur in einer DRIFTS-Zelle auf $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ adsorbieren. Sie konnten eine gegenüber den Gasphasen-C=O-Banden verschobene Adsorbatbande bei 1700 cm^{-1} detektieren. Bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ verschwindet diese Bande. Es bildet sich eine Schulter bei 1775 cm^{-1} aus, verbunden mit einer CO_2 -Entwicklung. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen verlieren insbesondere die Banden der verbrückten Sauerstoffatome, die daher an der Selektivoxidation zu Acrylsäure beteiligt sein sollten, an Intensität. Während die Beobachtung der Adsorbatbanden an reinem Katalysatorpulver erfolgte, wurde bei der Beobachtung der Metall-Sauerstoff-Schwingungen mit einer Verdünnung des Pulvers mit KCl gearbeitet, was die Messung beeinflussen haben könnte.

Physisorbiertes Acrolein, das bei Zimmertemperatur wieder desorbierbar ist, finden Serwicka et al. [69] auf $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Eine Adsorption bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einem chemisorbierten Acrolein, das nach Tab. 3-1 einem carbonylisch gebundenen Acrolein zugeordnet wird. Neben diesen Untersuchungen, die von Serwicka et al. offensichtlich mit einer Nujol-Verreibung (!) durchgeführt wurden, haben die Autoren auch mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie den Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich des Katalysators untersucht. Hierzu wurde Acrolein in die Zelle gegeben, diese verschlossen und anschließend aufgeheizt. Während die terminalen $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen nicht verändert wurden, trat eine Abnahme der Bandenintensitäten der verbrückten Sauerstoffe auf. Eine analoge Beobachtung trat nach Eguchi et al. [70] für die Reduktion von $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ mit Methacrolein auf.

Die Adsorption von Acrolein bei Zimmertemperatur auf freitragenden Preßlingen eines Bi-Mo-Si-Oxides [71] liefert nach 2,5 Stunden unter Acrolein und anschließender halbstündiger Desorption eine C=O-Bande bei 1700 cm^{-1} und schwache C-H-Banden bei 2925 , 2850 und 1460 cm^{-1} . Carboxylatbanden lassen sich keine nachweisen. Aus dem Verschwinden einer Bande bei 985 cm^{-1} beim Aufheizen der Probe folgern die Autoren,

daß Mo=O-Gruppen an der Katalyse beteiligt sind und dabei ihren Doppelbindungscharakter verlieren.

Morozova et al. [72] haben Acrolein und Acrylsäure an CoMoO₄-Katalysatoren mit Co₃O₄, MoO₃ oder V₂O₅ als Additive adsorbieren lassen. Die genaue Vorgehensweise ist im Kapitel 3.4.3 beschrieben. Auf CoMoO₄ / Co₃O₄ findet man nach der Adsorption von Acrolein C=O-Banden bei 1700 und 1675 cm⁻¹, eine C=C-Bande bei 1620 cm⁻¹, eine CH₂-Deformationsschwingung bei 1420 cm⁻¹, eine Bande bei 1360 cm⁻¹, die durch die CH(CHO)-Deformationsschwingung entsteht und eine C-C-Bande bei 1370 cm⁻¹. Nach dem Abpumpen der Gasphase bleibt eine C=O-Bande bei 1690 cm⁻¹, eine C=C-Bande bei 1620 cm⁻¹, eine CH₂-Deformationsschwingung bei 1445 cm⁻¹ und eine CH(CHO)-Deformationsschwingungsbande bei 1380 cm⁻¹ zurück. Mit MoO₃ als Additiv kann man unter Acrolein die gleichen Banden nachweisen wie bei dem Co₃O₄-Zusatz. Die Banden sind dabei teilweise um bis zu 5 cm⁻¹ verschoben. Nach dem Evakuieren der Meßzelle liegt nur noch eine C=O-Bande bei 1685 cm⁻¹ und eine C=C-Bande bei 1615 cm⁻¹ vor. Der V₂O₅-Zusatz führt ebenfalls zu vergleichbaren Adsorbatbanden. Sie sind allerdings um bis zu 10 cm⁻¹ gegenüber dem Versuch mit Co₃O₄ verschoben. Eine C=O-Bande liegt jetzt sogar bei 1720 cm⁻¹. Neben der C-C-Bande bei 1170 cm⁻¹ erkennt man noch eine Schulter bei 1190 cm⁻¹ und eine Bande bei 1155 cm⁻¹, die beide ebenfalls einer C-C-Schwingung zugeordnet werden. Nach dem Abpumpen der Gasphase bleiben hier nur noch Banden bei 1665, 1615, 1360 und 1190 cm⁻¹ zurück. Die exakte Zuordnung der Banden erfolgt durch analoge Versuche mit vollständig deuteriertem Acrolein. Es zeigt sich, daß Acrolein eine schwach und eine stärker gebundene Oberflächenspezies ausbildet. Die erste wird bereits durch das Evakuieren bei Zimmertemperatur entfernt, die zweite erst durch das Erhitzen auf 200 – 300 °C. Letztere ist nach Meinung der Autoren über das Sauerstoffatom der C=O-Gruppe an den Katalysator gebunden. Das H-Atom der Aldehydgruppe erfährt einen Austausch mit H-Atomen der Oberflächenhydroxylgruppen. Dabei bleibt die Aldehydgruppe, deren CH-Streckschwingung aufgrund mangelnder Intensität nicht nachgewiesen werden kann, erhalten. Carboxylatbanden lassen sich auf den untersuchten Katalysatoren nicht nachweisen. Sie entstehen bei der Adsorption von Acrylsäure unabhängig vom eingesetzten Katalysator bei 1645, 1560, 1450 - 1440, 1375 - 1365 und 1280 - 1275 cm⁻¹. Diese Acrylate bleiben bis 450 °C erhalten. Auf dem Katalysator mit MoO₃-Zusatz entsteht zusätzlich koordinativ gebundene Acrylsäure auf der Oberfläche, die sich in zwei Banden bei 1735 und

1690 cm^{-1} manifestiert. Daß zwei Banden auftreten, erklären Morozova et al. durch die Dimerisierung der Acrylsäure. Die erste Bande sollte danach der freien Acrylsäure und die zweite einer Acrylsäure, die Wasserstoffbrücken ausbildet, zugeordnet werden.

Die bei weitem umfangreichsten Untersuchungen, nicht nur mit Hilfe der IR-Spektroskopie, wurden von Andrushkevich mit diversen Coautoren durchgeführt. Hierzu sind eine Reihe von Veröffentlichungen [46] und [73] - [75] erschienen, die allerdings im wesentlichen die gleichen Aussagen beinhalten. Daher soll hier nur auf einen Übersichtsartikel [73] ausführlicher eingegangen werden, in dem verschiedene Oberflächenspezies für die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure postuliert werden. Auch Tichy [76] hat einen Übersichtsartikel zu der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure verfaßt. Die spektroskopischen Daten wurden in der Regel aus Untersuchungen an freitragenden Preßlingen an verschiedenen Katalysatorsystemen gewonnen.

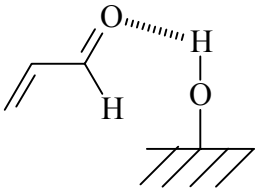
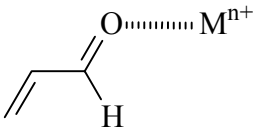
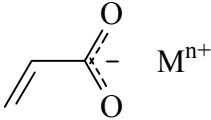
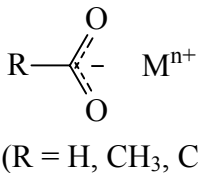
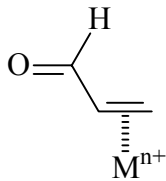
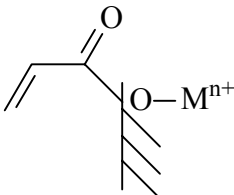
Nach [73] gibt es drei mögliche Zentren auf einer Katalysatoroberfläche eines Mischoxides, an denen Oberflächenspezies ausgebildet werden können:

- Protonen (Brønstedt-Säurezentren)
- Koordinativ ungesättigte Kationen von Übergangsmetallen (Lewis-Säurezentren, Elektronen-Akzeptor-Zentren)
- Sauerstoff (Elektronen-Donor-Zentren).

Je nach der Adsorption an einem dieser Zentren entstehen andere Oberflächenspezies des Acroleins (vgl. Tab. 3-1):

- Adsorbate an Brønstedt-Säurezentren (meist OH-Gruppen) führen zu über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein. Dieses ist in der Regel nur schwach verankert und kann durch Inertgasspülung oder Anlegen eines Vakuums bei Zimmertemperatur entfernt werden. Sind dagegen stärkere Brønstedt-Säurezentren, wie z. B. in Heteropolysäuren oder deren Salzen, vorhanden, kann diese Oberflächenspezies auch fester gebunden sein.
- An Lewis-Säurezentren bilden sich koordinativ gebundenes Acrolein, Oberflächenacrylate, Carbonatocarboxylate und π -Komplexe.
- Sauerstoff-Oberflächenionen O^{2-} sind in der Lage mit Acrolein carbonylisch gebundene Oberflächenspezies auszubilden.

Tab. 3-1 Oberflächenspezies des Acroleins [73]. In der linken Spalte sind die Katalysatorzentren angegeben, an denen die Adsorption erfolgt.

	Struktur	Bezeichnung	IR-Bandenlage in cm^{-1}	Literatur
Brønsted-Säurezentren		Über Wasserstoffbrücken gebundenes Acrolein	$\nu_{\text{O-H}} = 3500$ $\nu_{\text{C=O}} = 1705 - 1690$ $\nu_{\text{C=C}} = 1625$ $\delta_{\text{C-H}} = 1370$	[71], [77]
Lewis-Säurezentren		Koordinativ gebundenes Acrolein (σ -Komplex)	$\nu_{\text{C=O}} = 1690 - 1660$ $\nu_{\text{C=C}} = 1625$ (1590 nach [78]) $\delta_{\text{C-H}} = 1370$	[72], [78]
		Acrylat	$\nu_{\text{antisymmetrisch COO}^-} = 1560 - 1520$ $\nu_{\text{symmetrisch COO}^-} = 1460 - 1420$ $\nu_{\text{C=C}} = 1640$ $\delta_{\text{C-H}} = 1370$	[72], [78], [79], [80], [81]
		Carbonatocarboxylat = Carboxylat ohne C=C-Doppelbindung (R = H, CH ₃ , C ₂ H ₅)	$\nu_{\text{antisymmetrisch COO}^-} = 1530$ $\nu_{\text{symmetrisch COO}^-} = 1360$	
		π -Komplex	$\nu_{\text{C=C}} = 1520 - 1490$	[78], [79]
Elektronen-Donor-Zentren		Carbonylisch gebundenes Acrolein	$\nu_{\text{C=O}} = 1730 - 1710$ $\nu_{\text{C=C}} = 1625$	[69], [72], [78]

Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten bestimmter Oberflächenspezies und der Zusammensetzung des Katalysators kann nicht gefunden werden. Auch eine allgemeingültige Zuordnung der Oberflächenspezies auf dem Reaktionsweg zur Acrylsäure oder zu den Nebenprodukten ist nicht möglich. Teilweise wird nur eine Oberflächenspezies gefunden, obwohl Acrylsäure und Totaloxidaionsprodukte gebildet werden. Bei den meisten Oberflächenspezies sind sich verschiedene Autoren uneins, ob sie für eine Umsetzung zur Acrylsäure oder zu den Totaloxidaionsprodukten verantwortlich sind. Lediglich bei dem carbonylisch gebundenen Acrolein sind sich die meisten Autoren einig,

daß diese Spezies auf dem Weg auftritt, der zur Acrylsäure führt; das Carbonatocarbonylat sollte dagegen in der Bildung der Totaloxidationsprodukte resultieren.

Unter Beteiligung der Autoren von [73] wurde ein V-Mo-Si-O-Katalysator untersucht [82] - [84]. Für Acrolein-Umsätze $< 20\%$ konnte praktisch eine Acrylsäure-Selektivität von 100% erreicht werden. Daraus folgerten die Autoren, daß alle beobachteten Oberflächenspezies Zwischenstufen der Selektivoxidation sein müssen. Neben über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein trat auch koordinativ und carbonylisch gebundenes auf. Außerdem wurden Acrylatbanden beobachtet. Die schwach gebundene Spezies über Wasserstoffbrücken wird bereits bei Zimmertemperatur wieder desorbiert und sollte daher nicht an der Reaktion teilnehmen. Das koordinativ gebundene Acrolein wird bei einer Temperaturerhöhung auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in carbonylisch gebundenes umgewandelt. Mit weiter steigender Temperatur bildet sich aus diesem „unsymmetrischen“ Acrylat ein symmetrisches. Auf einem V-Mo-O-Katalysator konnte bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ lediglich koordinativ gebundenes Acrolein identifiziert werden. Bis $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschwinden die zugehörigen Banden und diejenigen eines Acrylates werden sichtbar. Diese verlieren wiederum bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ an Intensität und ein molekulares Readsorbat der Acrylsäure auf dem Katalysatorträger SiO_2 entsteht. Es ist durch eine $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1750 cm^{-1} , eine $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1620 cm^{-1} und eine C-H-Deformationsschwingungsbande bei 1420 cm^{-1} gekennzeichnet. Auch bei der Adsorption von Acrylsäure bei über $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden diese Banden neben Acrylatbanden beobachtet. Unter „In-situ“-Bedingungen kann nach [83] die Oberflächenspezies, die über Wasserstoffbrücken gebunden ist, aufgrund ihrer geringen Bindungsstärke an die Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Die carbonylisch gebundene Spezies tritt ebenfalls nicht auf. Hierfür sollte die schnelle Weiterreaktion zu dem Acrylat verantwortlich sein. Bei Temperaturen über $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ lassen sich mittels der IR-Spektroskopie keine Oberflächenspezies mehr detektieren.

Koordinativ gebundenes Acrolein wird nach [73] an Mo-Ionen stabilisiert, die nahe am Oxidationszustand $+6$ sind. Die Stabilisierung von Oberflächenacrylaten erfolgt dagegen an V^{4+} -Ionen.

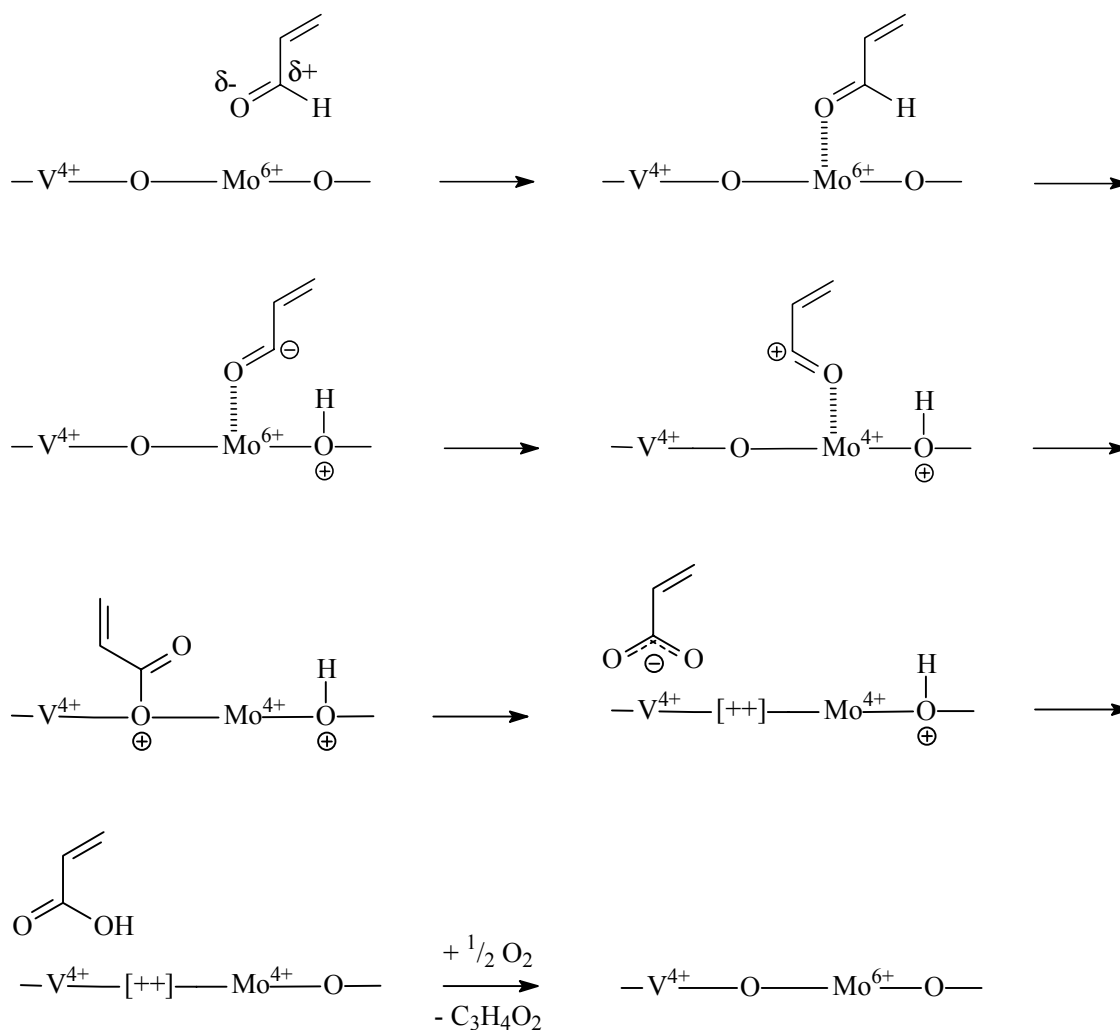


Abb. 3-27 Mechanismus der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an V-Mo-Si-O-Katalysatoren nach [13] und [73].

In der Literatur [74] erläutern die Autoren, daß die stärker gebundenen Oberflächenspezies des Acroleins auf V-Mo-O-Katalysatoren nicht mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten, da aufgrund der hohen Selektivität dieser Katalysatorsysteme zu geringe Oberflächenbedeckungen vorliegen. Lediglich auf unselektiven CuO- und MgO-Katalysatoren lassen sich stabile Adsorbate finden. Die Adsorption von Acrylsäure resultiert hier ebenfalls in der Bildung von Acrylaten. Liegt im Katalysator fest gebundener Sauerstoff vor, entsteht lediglich aus schwach gebundenen Oberflächenspezies die Acrylsäure. Sind die Oberflächenspezies dagegen fester gebunden, werden aus den gleichen Oberflächenspezies die Totaloxidationsprodukte gebildet. Kann der Katalysator dagegen relativ locker gebundenen Sauerstoff zur Verfügung stellen, wie z. B. im CuO, so ist die Bindungsstärke der Oberflächenspezies irrelevant. Es bilden sich in jedem Fall die Totaloxidationsprodukte.

Nach [46] ist das Auftreten eines koordinativ gebundenen Acroleins oder eines π -Komplexes gleichzeitig ein Beweis für die Anwesenheit koordinativ ungesättigter polyvalenter Metallkationen an der Katalysatoroberfläche, da nur dort solche Oberflächenspezies andocken können. Aufgrund einer Verkürzung der Bindungslänge der C=O-Bindung des carbonylisch gebundenen Acroleins, das häufig auch als unsymmetrischer Acrylatkomplex oder esterähnlicher Komplex bezeichnet wird, kann es zu einer Verschiebung der C=O-Schwingung nach höheren $\tilde{\nu}$ kommen. An Heteropolysäuren wird für die Ausbildung der carbonylisch gebundenen Oberflächenspezies ein Mechanismus vorgeschlagen, der von dem in der Abb. 3-27 beschriebenen abweicht und von Serwicka et al. [69] postuliert wurde (vgl. Abb. 3-28). Die Adsorption von Acrylsäure an den von Popova et al. [46] untersuchten Katalysatoren führt in der Regel zu Oberflächenacrylaten.

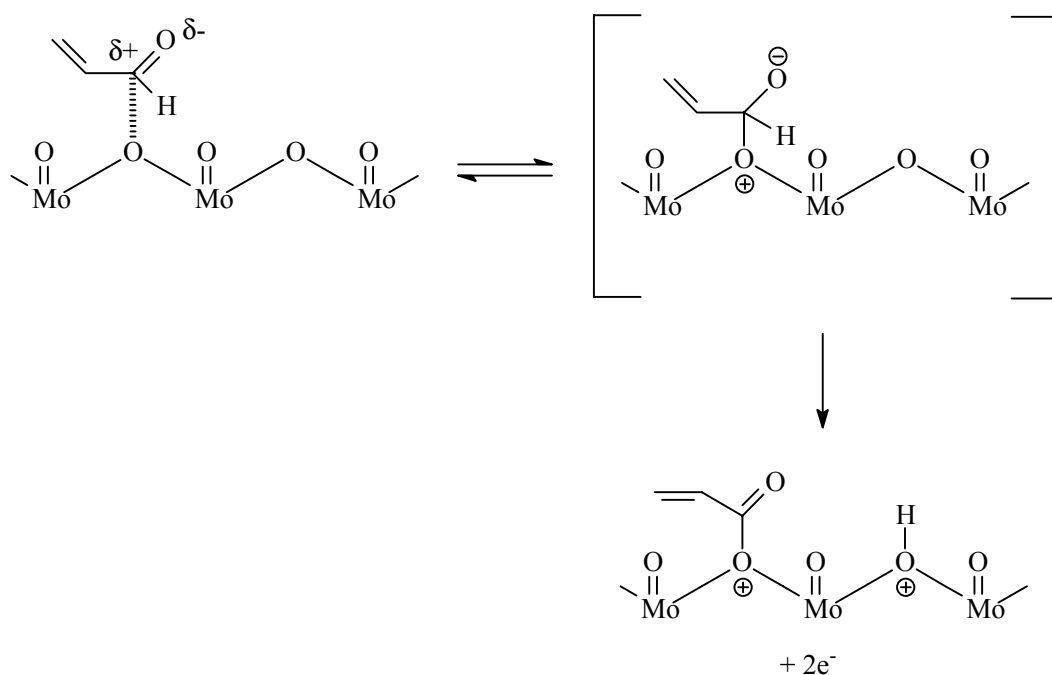


Abb. 3-28 Ausbildung der carbonylisch gebundenen Oberflächenspezies von Acrolein auf einer Heteropolysäure [69].

3.4.3 Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure

Während die Adsorption von Acrolein und Acrylsäure ausführlich untersucht wurde, kann man bezüglich der IR-spektroskopischen Untersuchung der Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure lediglich die Arbeit von Morozova et al. [72] heranziehen. Die Autoren haben die Adsorption von Methacrolein und Methacrylsäure an CoMoO_4 -Katalysatoren mit Co_3O_4 -, MoO_3 - oder V_2O_5 -Additiven untersucht. Die Katalysatoren wurden als freitragende Preßlinge in einer statischen Zelle im Vakuum oder unter O_2 -Atmosphäre bei 400 °C ausgeheizt und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dem Evakuieren der Meßzelle dosierten die Autoren das zu adsorbierende Gas in die Zelle ein. Zum Teil wurde der Katalysator anschließend unter dem zu adsorbierenden Gas aufgeheizt. Wie genau eine Differenzierung zwischen Gasphasenbanden und Adsorbatbanden erfolgt, erfährt der Leser nicht. Einige Spektren zeigen allerdings Adsorbate, die nach dem neuerlichen Evakuieren der Meßzelle erhalten wurden.

Auf CoMoO_4 / Co_3O_4 findet man nach der Adsorption von Methacrolein bei 1720, 1695, 1670 und 1650 cm^{-1} C=O-Banden, eine antisymmetrische Carboxylatbande bei 1580 cm^{-1} , eine antisymmetrische CH_3 -Schwingungsbande bei 1470 cm^{-1} , eine Bande bei 1380 cm^{-1} , die durch eine Überlagerung einer CH_3 -Deformationsschwingung und einer symmetrischen Carboxylatschwingung entsteht sowie eine Bande bei 1310 cm^{-1} . Nach dem Abpumpen der Gasphase fehlen die beiden C=O-Banden bei niedrigerer $\tilde{\nu}$. Auf dem CoMoO_4 / MoO_3 -Katalysator zeigen sich in Anwesenheit von Methacrolein Banden bei 1690 bis 1650, 1460, 1380 und 1310 cm^{-1} , die analog den oben beschriebenen Banden zugeordnet werden können. Nach dem Abpumpen der Gasphase verschwinden im C=O-Bereich alle Banden bis auf eine bei 1690 cm^{-1} . Auf dem Katalysator mit V_2O_5 -Zusatz zeigen sich nur in Gegenwart von Methacrolein Banden bei 1730, 1695, 1660, 1645 und 1510 cm^{-1} . Während die ersten Banden wieder C=O-Schwingungen zugeordnet werden, handelt es sich bei der letzten vermutlich um eine antisymmetrische Carboxylatbande, die sonst bei 1580 cm^{-1} anzutreffen war. Nach dem Abpumpen der Gasphase kann man hier keine Banden mehr erkennen.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß Methacrolein zwei Arten von Oberflächenspezies bildet. Eine schwach gebundene, die unter Vakuum wieder desorbiert, kann lediglich durch C=O-Schwingungen nachgewiesen werden. Eine stärker gebundene Spezies bleibt dagegen zumindest auf den beiden ersten beschriebenen Katalysatoren bis 350 bzw. 200 °C erhalten. Allerdings ist bei dem Aufheizen immer Methacrolein in der Gasphase zugegen. Je nach den eingesetzten Additiven wird die Bindungsstärke der Oberflächenspezies beeinflusst.

Die Adsorption von Methacrylsäure wurde nur auf $\text{CoMoO}_4 / \text{Co}_3\text{O}_4$ untersucht. Neben einer Bande bei 1690 cm^{-1} die einer C=O-Schwingung koordinativ an die Katalysatoroberfläche gebundener Methacrylsäure zugeordnet wird, finden sich eine Reihe anderer Banden, die nicht explizit zu einzelnen Schwingungen zugeordnet werden. Die meisten sollten aber ähnlichen Schwingungen, wie den oben für Methacrolein angegebenen, angehören. Sie liegen im einzelnen bei 1650, 1570, 1465, 1435, 1380 und 1220 cm^{-1} . Nach dem Abpumpen der Gasphase bei 20 °C bleiben alle Banden erhalten. Bei 200 °C bewirkt das Abpumpen der Gasphase allerdings ein Verschwinden der Bande der koordinativ gebundenen Methacrylsäure bei 1690 cm^{-1} . Durch den Vergleich mit Kaliummethacrylat, das Banden bei 1730, 1645, 1575, 1560, 1460, 1410, 1390 und 1210 cm^{-1} aufweist, folgern die Autoren, daß auf dem Katalysator vornehmlich ein Methacrylat gebildet wird, welches erst ab 450 °C verschwindet.

Unter Berücksichtigung der im Kapitel 3.4.2 von den gleichen Autoren gemachten Beobachtungen kann man schlußfolgern, daß sowohl Acrolein als auch Methacrolein über den Sauerstoff der Aldehydgruppe an den Katalysator gebunden werden. Dabei bleibt die C=C-Bindung intakt. Beide Säuren bilden Oberflächencarboxylate aus.

Tab. 3-2 Bandenlagen der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung von Oberflächenmethacrylaten.

$\tilde{\nu}_{\text{antisymmetrisch}}$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{symmetrisch}}$ in cm^{-1}	Katalysator	Literatur
1580 bis 1510	$1380 + \delta(\text{CH}_3)$	$\text{CoMoO}_4 + \text{Additive}$	[72]
1650 bis 1550	1440 bis 1360	Bandenlage von Carboxylaten [85]	

3.5 Gaussian 98

Für die Ermittlung der geometrischen Eigenschaften von Molekülen wird auf die Molekülmechanik zurückgegriffen. Man betrachtet die Atome eines Moleküles als geladene Kugeln, die durch Federn zusammengehalten werden. Hieraus lassen sich allerdings keine Informationen über elektronische Eigenschaften gewinnen. Möchte man genauere Informationen über die geometrische und elektronische Struktur von Molekülen und Festkörpern erhalten, die Bindungsverhältnisse analysieren, elektrische und magnetische Eigenschaften berechnen oder theoretische Untersuchungen zur Reaktivität anstellen, so bedient man sich der Quantenmechanik, bei der man zwischen Ab-initio- und semiempirischen Verfahren unterscheidet [86].

Bei den semiempirischen Verfahren setzt man eine genäherte Schrödinger-Gleichung ein. Die Integrale werden unter Zuhilfenahme von empirischen Daten gelöst. Semiempirische Verfahren können bei Verbindungen mit bis zu 1000 Atomen eingesetzt werden. Ab-initio-Methoden verwenden die exakte Schrödinger-Gleichung und sind derzeit bis ca. 100 Atome anwendbar. Bei der Lösung der Integrale wird auf die Zuhilfenahme empirischer Daten verzichtet. Die Approximationen, die auch hier zur Lösung der Schrödinger-Gleichung nötig sind, lassen sich, im Gegensatz zu denen, die bei den semiempirischen oder den molekülmechanischen Verfahren getroffen werden, systematisch verbessern [87]. Die derzeit gängigsten Ab-initio-Methoden basieren auf der Born-Oppenheimer-Näherung, bei der eine Trennung von Kern- und Elektronenbewegungen erfolgt. Durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung lassen sich z. B. IR-Spektren simulieren.

Eine kommerziell erhältliche Software, mit der Ab-initio-Berechnungen durchgeführt werden können, ist *Gaussian 98*. Es ermöglicht den Einsatz verschiedener Rechenmethoden, die hier nach abnehmenden Approximationen oder steigender Genauigkeit geordnet sind [88]. Bei dem Hartree-Fock-Verfahren (HF) werden die Wellenfunktionen iterativ bis zur Selbstkonsistenz variiert. Daher spricht man auch von der Self-Consistent-Field-Näherung (SCF). Ein weiteres Verfahren wendet die Dichtefunktionaltheorie (DFT) an, die in *Gaussian 98* in der Becke-Style-3-Parameter-Version mit Lee-Yang-Parr-Korrelationen (B3LYP) eingesetzt wird. Während diese beiden Methoden relativ-

stische Effekte vernachlässigen, werden sie bei störungstheoretischen Methoden, wie z. B. dem Verfahren nach Möller und Plesset, berücksichtigt. Die Störungsordnung wird hier in Form von arabischen Ziffern angehängt (z. B. MP2 für 2. Ordnung). Mit steigender Genauigkeit steigt der Rechenaufwand bzw. die Rechendauer.

Neben dem Einsatz verschiedener Rechenverfahren erlaubt *Gaussian 98* auch die Verwendung unterschiedlicher Basissätze. Darunter versteht man einen Satz von Basisfunktionen, nach dem atomare oder molekulare Einelektronenfunktionen (Atomorbitale bzw. Molekülorbitale) entwickelt werden. Die Einelektronenfunktionen werden als Linearkombinationen von Gaußfunktionen dargestellt. Basissätze sorgen dafür, daß sich Elektronen nur in bestimmten Bereichen bewegen können. Größere Basissätze üben weniger Restriktionen auf die Elektronenbewegung aus und ermöglichen daher eine bessere Annäherung an die exakten Molekülorbitale [88]. Ebenso, wie bei der Verwendung einer besseren Rechenmethode, steigt mit der Komplexität des Basissatzes die Dauer der Simulationen.

Eine gute Übersicht über den aktuellen Stand der Technik bei der Anwendung von Molecular-Modelling-Methoden im Bereich der Heterogenen Katalyse wird von Andzelm et al. [89] gegeben. Die Autoren stellen fest, daß die Werkzeuge, die für die Modellierungen realer heterogen katalysierter Reaktionen benötigt werden, erst seit kurzem zur Verfügung stehen. Auch heute sind sie weitgehend auf einfache, sorgfältig ausgewählte Modellreaktionen beschränkt. Die Simulation von Gasphasenmolekülen alleine kann dabei verhältnismäßig einfach erfolgen, wozu auch Literatur bekannt ist [90]. Bei der Modellierung von Festkörpern wird in der Regel ein Cluster generiert, das den Festkörper beschreiben soll [91]. Speziell bei der Untersuchung der Adsorption von Molekülen auf der Festkörperoberfläche stellt die Auswahl der Art und Größe des Clusters die schwierigste Aufgabe dar, wenn chemisch sinnvolle Ergebnisse erhalten werden sollen. In der Literatur sind hierzu lediglich Untersuchungen beschrieben, bei denen einfache Moleküle, wie z. B. CO, auf Einkristalloberflächen adsorbiert wurden [92]. Beispiele, bei denen die im Rahmen dieser Dissertation interessierende Adsorption von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen auf Katalysatoroberflächen untersucht wurde, sind aufgrund ihrer Komplexität bislang nicht bekannt.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Aufbau des Spektrometers und des Praying-Mantis-Zusatzes für die Aufnahme von DRIFT-Spektren

Die Aufnahme der DRIFT-Spektren erfolgt mit dem FTIR-Gerät FTS 175 C der Firma BIO-RAD, das über einen Computer mit Hilfe der WIN-IR-Software der Firma BIO-RAD gesteuert wird. Das Kernstück des Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer, dessen Funktionsweise in der Literatur [93] beschrieben ist. Des weiteren sind eine IR-Quelle und ein Laser vorhanden. Der Laserstrahl dient zum Justieren der Spiegel im FTIR-Gerät und gewährleistet in Verbindung mit dem Dynamic-Alignment des Spektrometers eine maximale Energieausbeute.

Sowohl der Laser- als auch der IR-Strahl werden über mehrere Spiegel in den sogenannten internen Probenraum geleitet. Dieser Probenraum dient zur Aufnahme einer Flüssigkeits- oder Gasmeßzelle. Nach dem Durchgang durch die Meßzelle wird der IR-Strahl auf einen Detektor geleitet und mit Hilfe der WIN-IR-Software das Frequenz-Spektrum errechnet. Anstelle der Meßzellen könnte auch das auf Seite 56 beschriebene Praying-Mantis-Spiegelsystem zur Aufnahme von DRIFT-Spektren in den internen Probenraum eingebaut werden. Bei dem häufigen Ein- und Ausbau müßte dieses Spiegelsystem jedoch ständig neu justiert werden, so daß man sich für die Konstruktion eines externen Probenraumes für die Aufnahme der DRIFT-Spektren entschied. Für den Einsatz der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Meßzelle wurde der externe Probenraum ohnehin unerlässlich, da hier ein Teil der Meßzelle aus dem Probenraum nach unten herausgeführt wird.

Der externe Probenraum ist für die Aufnahme des Praying-Mantis-Systemes ausgelegt und bildet mit einem Detektorraum und einem Spiegelraum eine konstruktive Einheit (vgl. Abb. 4-1), die komplett aus Aluminium gefertigt ist. Sie ist über zwei Schrauben seitlich an das FTIR-Gerät angeflanscht und am anderen Ende auf einem höhenverstellbaren Fuß gelagert, damit die Grundplatte genau waagrecht nivelliert werden kann. Um den Laser- und den IR-Strahl durch den externen Probenraum zu leiten, ist das FTIR-Spektrometer mit einem aufklappbaren Spiegel versehen. Befindet sich der Spie-

gel im eingeklappten Zustand, so werden die Strahlen über einen Parabolspiegel (baugleich mit dem im folgenden beschriebenen) in den internen Probenraum geleitet. Im aufgeklappten Zustand wird der IR-Strahl mit einem Durchmesser von ca. fünf Zentimetern in den Spiegelraum geleitet. Durch einen Parabolspiegel im Spiegelraum erfolgt eine Fokussierung des IR-Strahles, so daß der Durchmesser im Brennpunkt des Parabolspiegels, der im externen Probenraum liegt, nur noch zwölf Millimeter beträgt. Zur Aufnahme der DRIFT-Spektren ist im externen Detektorraum ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (mercury-cadmium-telluride-Detektor) eingebaut, dessen hohe Empfindlichkeit aufgrund der am Detektor ankommenden geringen Strahlungsintensität benötigt wird. Es handelt sich hierbei um einen wellenzahlabhängigen photoelektrischen Halbleiterdetektor [85]. Durch IR-Photonen werden in oder nahe einer n-p-Grenzschicht Ladungsträger freigesetzt, die eine der Strahlungsintensität proportionale, meßbare Spannung erzeugen. Um die Betriebstemperatur des MCT-Detektors von 77 K zu erreichen, muß er mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Der externe Probenraum ist mit Anschlüssen versehen, die für den Betrieb der Reaktionskammer zur Aufnahme der DRIFT-Spektren benötigt werden. Im einzelnen sind dies Anschlüsse für die Wasserkühlung, die Gasversorgung und -entsorgung, die Thermoelemente und die Heizpatronen. Zusätzlich ist im Spiegelraum, im Detektorraum und im externen Probenraum jeweils ein Gasanschluß vorhanden, durch den eine Spülung mit Inertgas erfolgt. Als Spülgas wird aus einem Dewar-Gefäß verdampfter Stickstoff verwendet. Um ein Fluten des Detektorraumes, des Probenraumes und des Spiegelraumes im Falle einer Leckage der Wasserleitungen zu verhindern, ist im Boden des Probenraumes ein Ablauf eingelassen.

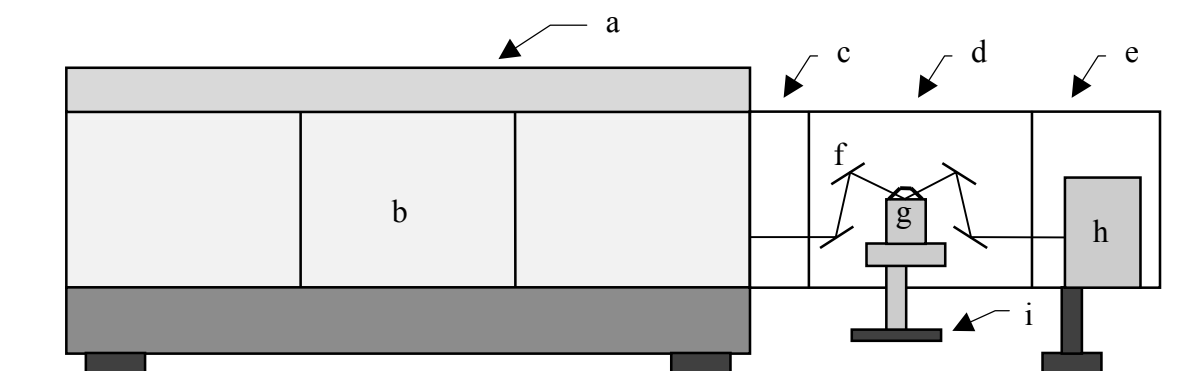


Abb. 4-1 Schematischer Aufbau der Meßanordnung. a: FTIR-Spektrometer, b: interner Probenraum c: Spiegelraum, d: externer Probenraum, e: Detektorraum, f: Praying-Mantis-Spiegelsystem, g: DRIFTS-Zelle, h: Detektor, i: Handrad zum Wechseln der Probenbehälter

Wie bereits im Kapitel 3.3.1 beschrieben, stellt das größte Problem bei der Aufnahme von DRIFT-Spektren die geringe Intensität der diffus reflektierten Strahlung dar. Um trotzdem aussagekräftige DRIFT-Spektren aufnehmen zu können, wird als Detektor der sehr empfindliche MCT-Detektor verwendet. Zusätzlich wird der dreidimensionale Praying-Mantis-Zusatz („Gottesanbeterinnen“-Zusatz) der Harrick Scientific Corporation für die diffuse Reflexion eingesetzt. Dieser Zusatz besteht aus insgesamt sechs Spiegeln. Der Strahlengang kann der Abb. 4-2 entnommen werden.

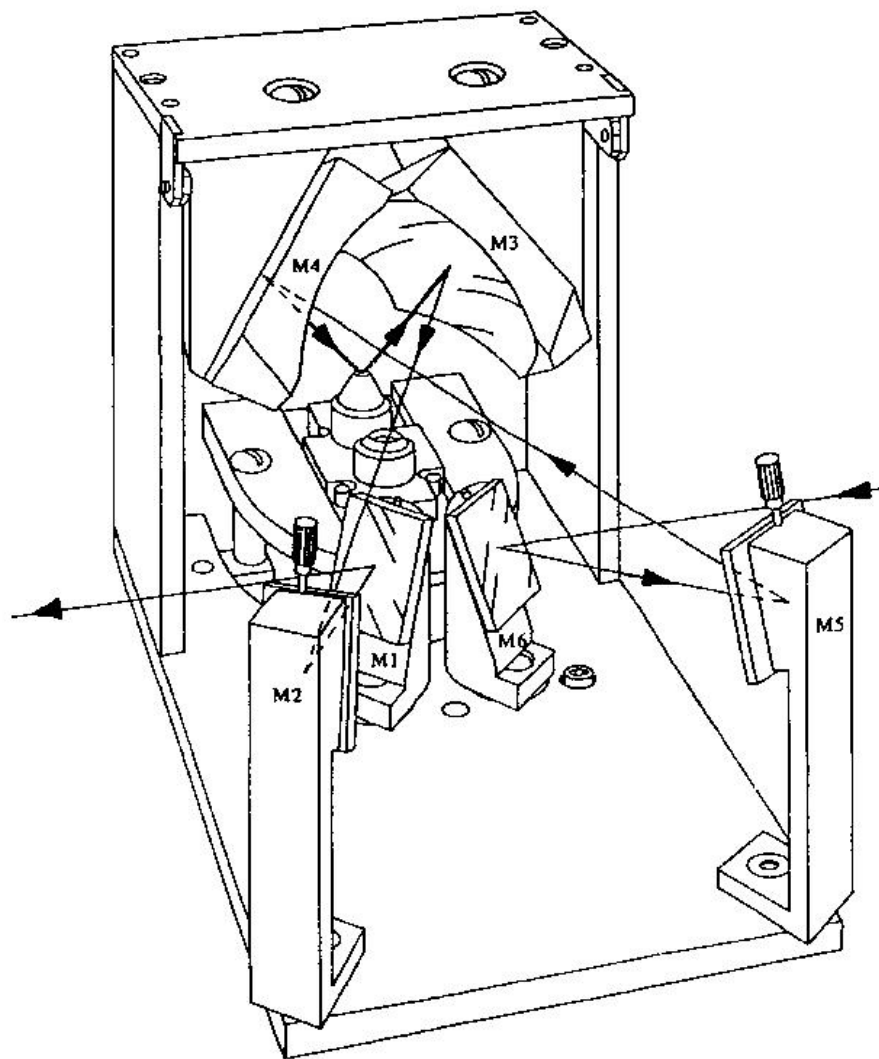


Abb. 4-2 Der dreidimensionale Praying-Mantis-Zusatz für die diffuse Reflexion [37], (M = Mirror).

Der Strahl trifft als erstes auf den Spiegel M6 und als letztes auf den Spiegel M1. Um optimale Spektren zu erhalten, muß das Praying-Mantis-System so in den Probenraum eingebaut werden, daß der Brennpunkt des Parabolspiegels des Spiegelraumes genau

auf dem Spiegel M6 liegt. Außerdem müssen die Spiegel M1, M2, M5 und M6 sowie die Lage der Probe exakt justiert werden. Die beiden Spiegel M3 und M4 sind als Ellipsoidspiegel ausgelegt. Der vom Spiegel M5 auf den Spiegel M4 fallende IR-Strahl wird von diesem soweit gebündelt, daß der Strahldurchmesser anstelle der anfänglichen zwölf Millimeter in seinem Brennpunkt nur noch ein bis zwei Millimeter beträgt. Dieser fokussierte Strahl trifft in einem Winkel von 60° zur Oberflächennormalen auf die Katalysatoroberfläche. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß die vereinfachte Kubelka-Munk-Gleichung, wie sie in Kapitel 3.3.1 in der Gleichung (3–10) auf Seite 37 dargestellt ist, zur Auswertung der DRIFT-Spektren angewendet werden darf [94]. Die diffus reflektierte Strahlung der Katalysatoroberfläche wird von dem zweiten Ellipsoidspiegel M3 aufgefangen und über die Spiegel M2 und M1 in den Detektorraum geleitet. Der Sammel-Ellipsoid M3 ist so angeordnet, daß er sich nicht in der optischen Achse des Fokussier-Ellipsoides M4 befindet. Auf diese Weise wird erreicht, daß hauptsächlich diffus reflektierte Strahlung aufgefangen wird, während die Intensität von gerichteten Reflexionen auf ein Minimum herabgesetzt wird [37]. Im Detektorraum befindet sich ein weiterer Ellipsoidspiegel, der den vom Probenraum kommenden Strahl zum MCT-Detektor umleitet. Auch dieser Spiegel ist verstellbar und muß exakt justiert werden, um ein maximales Signal zu detektieren.

Die Reaktionskammer ist über zwei Schrauben mit Tellerfedern höhenverstellbar in das Praying-Mantis-System eingebaut. Der Katalysator befindet sich in dem Probenöpfchen der Reaktionskammer. Die Oberfläche der Katalysatorschüttung wird mit Hilfe dieser beiden Schrauben genau in den Brennpunkt der Ellipsoidspiegel M3 und M4 gebracht. In der Abb. 4-2 muß man sich die Anordnung der Reaktionskammer so vorstellen, daß die Oberfläche der Katalysatorschüttung exakt dort sitzt, wo der Strahl die Spitze des kegelstumpfförmigen Probenhalters trifft.

Aufgrund der speziellen Konstruktion des Praying-Mantis-Zusatzes der Firma Harrick lassen sich normalerweise bis zu 20 % der diffus reflektierten Strahlung der untersuchten Probe auffangen. Wird die Reaktionskammer zur In-situ-Untersuchung von heterogenen Katalysatoren in das Praying-Mantis-System eingebaut, gelangt nur noch ein wesentlich geringerer Anteil der diffus reflektierten Strahlung auf den Sammel-Ellipsoid, nämlich der Teil, der durch das Fenster die DRIFTS-Zelle verlassen kann (zum Aufbau der DRIFTS-Zellen vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).

4.2 Aufbau der Meßzellen für die DRIFT-Spektroskopie

Obwohl die diffuse Reflexionsspektroskopie primär das Spektrum der gesamten Probe mißt, kann sie sehr empfindlich auf Veränderungen an der Probenoberfläche reagieren. Dies ist insbesondere bei Pulvern mit großen Oberflächen der Fall. Die diffuse Reflexionsspektroskopie ist daher sehr wertvoll bei der Untersuchung von katalytischen Prozessen. Um In-situ-Untersuchungen an Katalysatoroberflächen vornehmen zu können, ist es wichtig, daß eine definierte Atmosphäre um den Katalysator vorliegt. Im Rahmen der Promotion wurden zwei verschiedene In-situ-Meßzellen verwendet. Beide lassen sich in das Praying-Mantis-System einbauen und ermöglichen die Durchführung von Reaktionen unter definierter Atmosphäre und Temperatur. Aufgrund ihrer jeweiligen Charakteristik werden sie bevorzugt für unterschiedliche Katalysatoruntersuchungen eingesetzt. Beide DRIFTS-Zellen wurden in der Feinmechanikwerkstatt der TU Darmstadt angefertigt.

4.2.1 Meßzelle für Temperaturrampen

Diese Reaktionskammer besteht im wesentlichen aus zwei Teilen aus Edelstahl (1.4571): einem Unterbau und einer Kuppel, die miteinander verschraubt werden und durch eine Viton O-Ring-Dichtung gasdicht verbunden sind.

Der Unterbau besitzt in seiner Mitte einen Stempel, auf dessen Spitze ein Probenöpfchen zur Aufnahme des Katalysators eingearbeitet ist. Der Stempel ist als Hohlkörper konstruiert, so daß er eine Heizpatrone aufnehmen kann. Die Heizpatrone liegt unmittelbar unter dem Probenöpfchen und ermöglicht die Einstellung einer definierten Temperatur des Katalysatorpulvers. In der Heizpatrone ist ein NiCr-Ni-Thermoelement fest eingebaut. Ein weiteres Thermoelement kann durch ein eingeschweißtes Röhrchen vom Boden des Unterbaues bis an die Spitze des Stempels geschoben werden. Für die Gasversorgung bzw. Gasentsorgung sind im Unterbau drei 1/8“ Swagelok[®]-Anschlüsse eingeschweißt. Zwei führen zum Boden der Reaktionskammer. Einer ist mit einem Röhrchen versehen, das seitlich am Stempel entlang führt und durch eine Bohrung mit dem Boden des Probenöpfchens verbunden ist. Dadurch besteht die Möglichkeit, verschiedene Gasströmungen zu erzwingen, die im folgenden beschrieben sind.

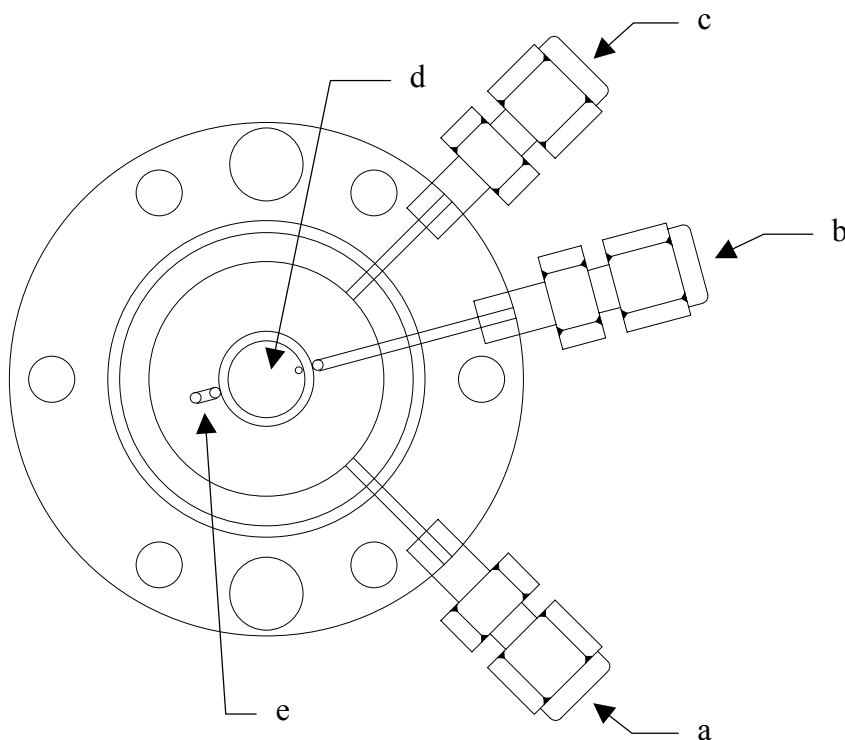


Abb. 4-3 Unterbau der DRIFTS-Zelle. a: Gaseinlaß, b: Gasauslaß, c: Gaseinlaß / Thermoelementzuführung, d: Probenhalter, e: Thermoelementzuführung.

Würde das Reaktionsgas über die beiden Anschlüsse am Boden der Reaktionskammer zu- und abgeführt, könnte es nur über die Oberfläche des Probenöpfchens streichen. Bei der Gaszufuhr durch den Anschluß, der am Boden des Probenöpfchens endet (Abb. 4-3, b), muß das Gas zwar durch die Katalysatorschüttung strömen, es besteht aber die Gefahr, daß das Katalysatorpulver aus dem Probenöpfchen geblasen wird. Deshalb erfolgt die Zufuhr der Reaktionsgase durch einen der Gasanschlüsse am Boden der DRIFTS-Zelle (Abb. 4-3, a) und die Gasabfuhr durch das Röhrchen am Boden des Probenöpfchens (Abb. 4-3, b). Der Einsatz eines Probengefäßes, das aus Glasfritten hergestellt ist, verhindert einerseits, daß das Katalysatorpulver in das Röhrchen eindringen kann und gewährleistet andererseits, daß die Reaktionsgase gleichmäßig durch das Katalysatorbett hindurchströmen. Durch den zweiten Gasanschluß am Boden der DRIFTS-Zelle, den man für die Gasversorgung nicht benötigt, wird ein zusätzliches Thermoelement so in den Innenraum der DRIFTS-Zelle eingeführt, daß es, ohne den Strahlengang zu stören, in die Pulverschüttung hineinragt. Da über dieses Thermoelement die Regelung der Heizpatrone erfolgt, lassen sich die Temperaturen der Katalysatorschüttung sehr genau einstellen.

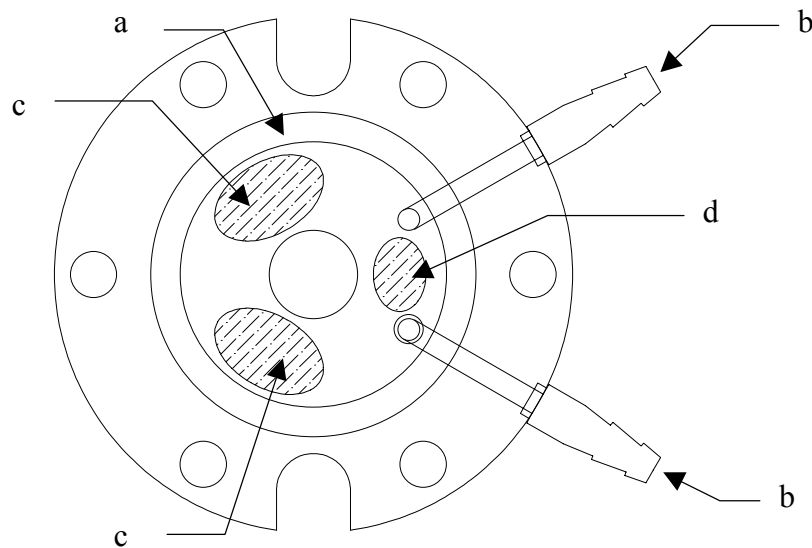


Abb. 4-4 Kuppel der DRIFTS-Zelle. a: Kühlmantel, b: Kühlmantelanschluß, c: Einlaß- bzw. Auslaßfenster der IR-Strahlung, d: Beobachtungsfenster.

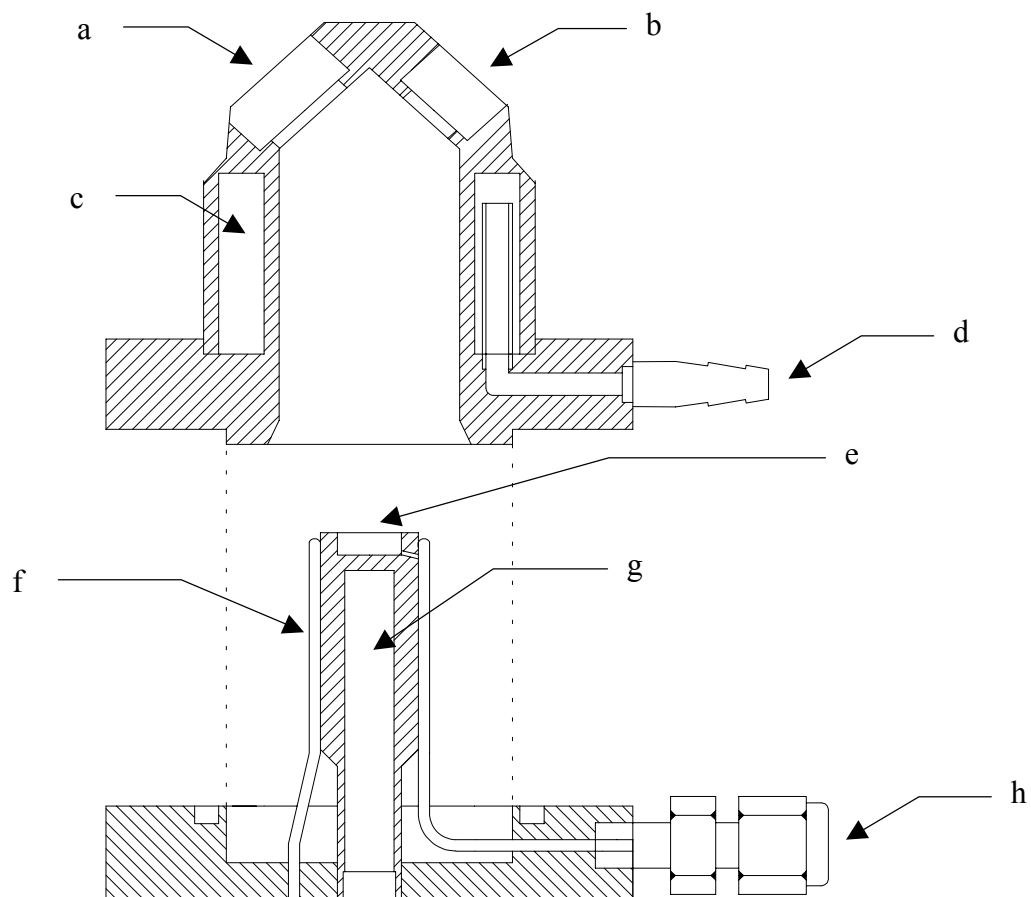


Abb. 4-5 Seitenansicht der DRIFTS-Zelle: oben: Kuppel; unten: Unterbau. a: Einlaß- bzw. Auslaßfenster der IR-Strahlung, b: Beobachtungsfenster, c: Kühlmantel, d: Kühlmantelanschluß, e: Probenhalter, f: Thermoelementzuführung, g: Heizpatronenbohrung, h: Gasauslaß.

Der Aufbau der Haube der Reaktionskammer kann der Abb. 4-4 entnommen werden. Da sie bis auf minimale Unterschiede baugleich mit der im Kapitel 4.5.2 beschriebenen Haube ist, wird hier auf eine genaue Beschreibung verzichtet. Damit die Oberfläche der Katalysatorschüttung exakt im Brennpunkt der Parabolspiegel des Praying-Mantis-Systemes (vgl. Kapitel 4.1) liegt, kann die ganze Reaktionskammer mit Hilfe zweier Schrauben und Blattfedern nach dem Einbau in das Spiegelsystem um einige Millimeter in der Höhe verstellt werden.

4.2.2 Meßzelle für stationäre In-situ-Untersuchungen [5]

Diese DRIFTS-Zelle besteht, genau wie die im Kapitel 4.5.1 vorgestellte, aus zwei Bauteilen aus Edelstahl (1.4571): einem Unterbau und einer Haube, die mittels eines O-Ringes aus Viton gasdicht miteinander verschraubt sind.

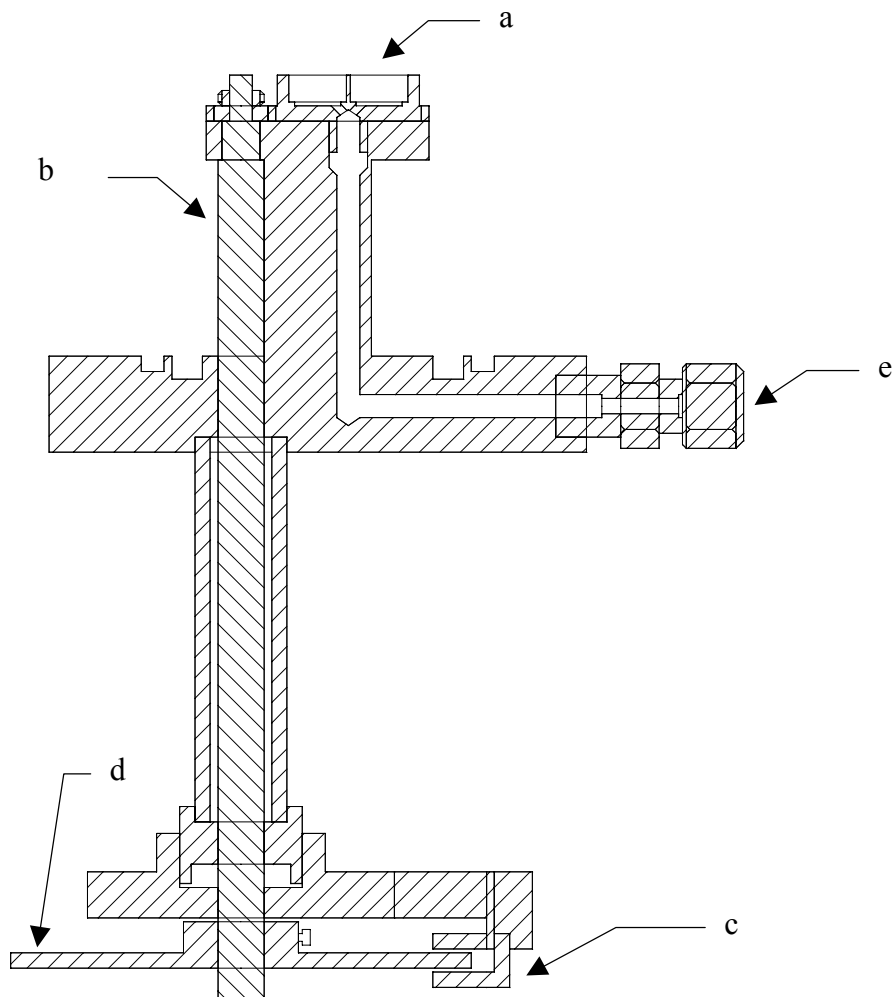


Abb. 4-6 Seitenansicht des Unterbaues der DRIFTS-Zelle. a: Probenhalter, b: Antriebswelle, c: Lichtschranke, d: Antriebsrad, e: Gasauslaß.

Über zwei angeschweißte 1/8" Swagelok[®]-Anschlüsse (Abb. 4-7, a) können Gase am Boden der DRIFTS-Zelle eindosiert werden. Ein dritter Swagelok[®]-Anschluß (Abb. 4-7, b) dient dazu, die Produkte aus dem Reaktor herauszuleiten, nachdem sie die Katalysatorschüttung durchströmt haben. Hierzu ist eine Bohrung vorgesehen, die bis an das obere Ende des Unterbaues der DRIFTS-Zelle reicht. In diese Bohrung ist ein Zahnrad mit 21 mm Durchmesser (Abb. 4-7, c) eingesteckt, das zwei Bohrungen zur Aufnahme der Probenbehälter besitzt, die, genau wie bei der im Kapitel 4.2.1 beschriebenen Zelle, aus Glasfritten hergestellt sind, so daß das Katalysatorpulver zurückgehalten wird und die Reaktionsgase gleichmäßig durch das Katalysatorpulver hindurchströmen. Damit die Probenbehälter abwechselnd in den Infrarot-Strahlengang gebracht werden können, läßt sich das Zahnrad mit Hilfe eines weiteren Zahnrades mit 9 mm Durchmesser drehen. Es ist am Ende einer Welle angebracht, an deren anderem Ende ein Handrad befestigt ist, mit dem die Welle und damit die Zahnräder, gedreht werden können. Die Welle befindet sich in einem angeschweißten Rohr, dessen Ende durch einen O-Ring abgedichtet ist. In dem Handrad sind Kerben eingearbeitet, die eine genaue Positionierung des Probenhalters ermöglichen. Mit Hilfe einer Lichtschranke erfolgt eine exakte Steuerung der Drehung, so daß der IR-Strahl immer auf dieselbe Stelle der Probenbehälter fokussiert wird. Zwei Bohrungen am Boden des Unterbaues der DRIFTS-Zelle dienen dazu, die Meßzelle in das Praying-Mantis-System der Firma Harrick einzubauen. Genau wie bei der zuvor beschriebenen Meßzelle kann auch hier die Höhenjustage der gesamten Zelle in dem Spiegelsystem über zwei Blattfedern erfolgen. Im Gegensatz zu der im vorherigen Kapitel 4.2.1 beschriebenen Meßzelle, ist für den Einbau dieser neu entwickelten Zelle allerdings eine Öffnung im Boden des externen Probenraumes notwendig, durch die die oben beschriebene Welle nach außen geführt wird. Die Abdichtung erfolgt mit Hilfe eines O-Ringes aus Viton. Durch Drehen an dem Handrad am Ende der Welle ist es somit möglich, zwischen den beiden Probenbehältern hin und her zu wechseln, ohne die DRIFTS-Zelle oder den externen Probenraum öffnen zu müssen. Um das Katalysatorpulver auf Reaktionstemperatur aufzuheizen, sind zwei Heizpatronen mit eingebautem NiCr-Ni-Thermoelement in den Grundkörper des Unterbaues der DRIFTS-Zelle eingeschoben.

Ein Foto, das Unterbau und Haube der Zelle im geöffneten Zustand zeigt, ist auf der Seite 116 zu sehen.

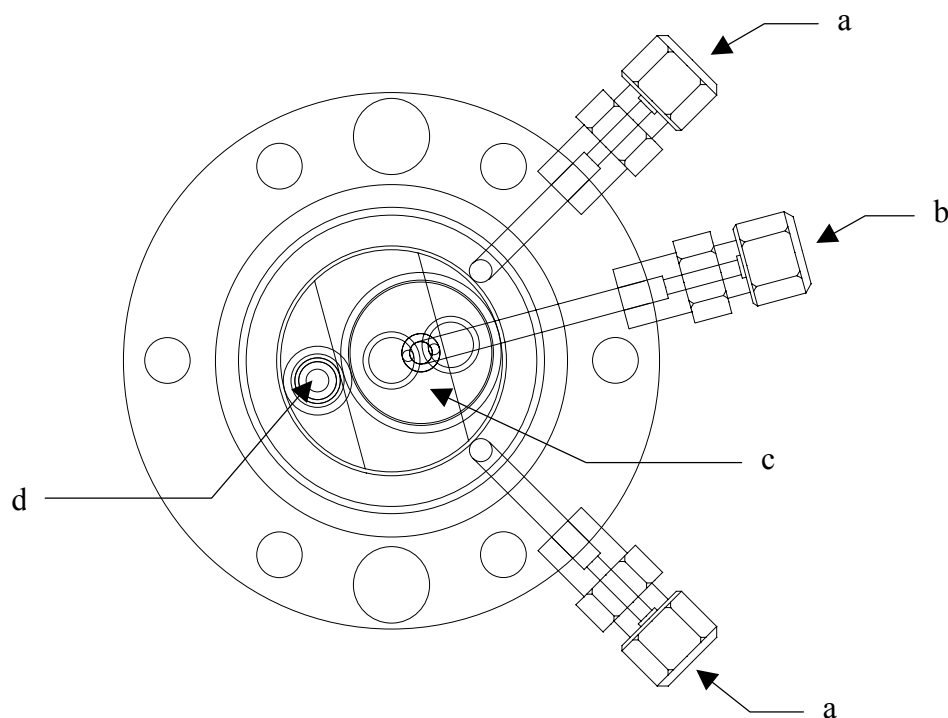


Abb. 4-7 Aufsicht des Unterbaues der DRIFTS-Zelle. a: Gaseinlaß, b: Gasauslaß, c: Probenhalter, d: Antriebswelle.

Die Haube der DRIFTS-Zelle (Abb. 4-8) enthält einen wassergekühlten Doppelmantel, der verhindert, daß sich das Praying-Mantis-System zu stark aufheizt. In der Haube sind insgesamt drei Bohrungen mit Innengewinden eingearbeitet, in die Fenster mit innen und außen liegenden Teflondichtungen eingeschraubt werden. Zwei Bohrungen dienen zur Aufnahme von ZnSe-Fenstern mit 15 mm Durchmesser (Arbeitsbereich 20000 bis 500 cm^{-1}), durch die der IR-Strahl in die Zelle hineindringt bzw. die diffus reflektierte Strahlung die Zelle verläßt. Dies geschieht in einem senkrechten Winkel zur Fensteroberfläche, um die Reflexionsverluste an den Fenstern möglichst klein zu halten. ZnSe wird verwendet, da es in dem interessierenden Spektralbereich keine signifikanten Eigenabsorptionen aufweist und gegenüber den verwendeten Reaktionsgasen ausreichend stabil ist. Ein drittes Fenster mit 10 mm Durchmesser aus Quarzglas dient zur Beobachtung des Probenraumes. Anstelle dieses Quarzfensters kann man eine Schraube mit eingelötetem Thermoelement so in die Haube einschrauben, daß die Spitze in das Katalysatorpulver eintaucht. Auf diese Weise läßt sich die Temperatur in der Katalysatorschüttung ermitteln. Da sich dieses Thermoelement aber zum einen im Strahlengang des IR-Spektrometers befindet und zum anderen eine Drehung des Zahnrades, das die Probenbehälter aufnimmt, verhindert, kann es nicht zur Regelung der Temperatur des Ka-

talysatorpulvers während einer Messung eingesetzt werden. Es dient lediglich zur Erstellung einer Kalibrierkurve. Die Temperaturregelung erfolgt dagegen über eines der Thermoelemente, die in den Heizpatronen eingebaut sind.

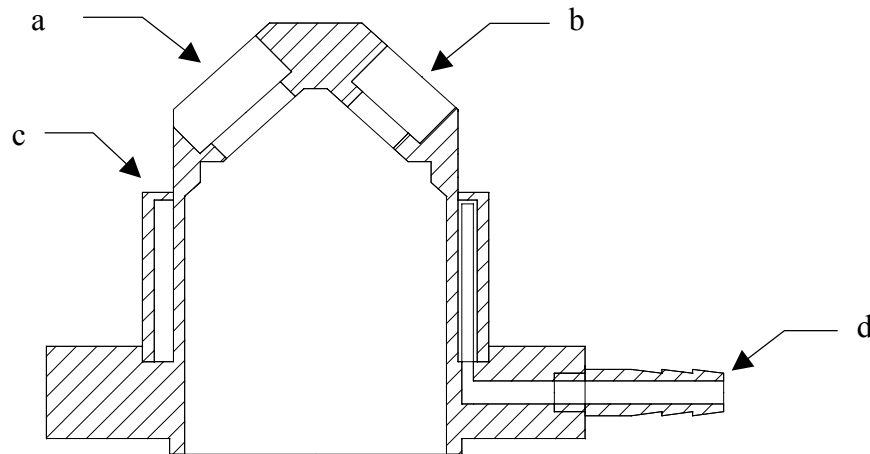


Abb. 4-8 Seitenansicht der Kuppel der DRIFTS-Zelle. a: Einlaß- bzw. Auslaßfenster der IR-Strahlung, b: Beobachtungsfenster, c: Kühlmantel, d: Kühlmantelanschluß.

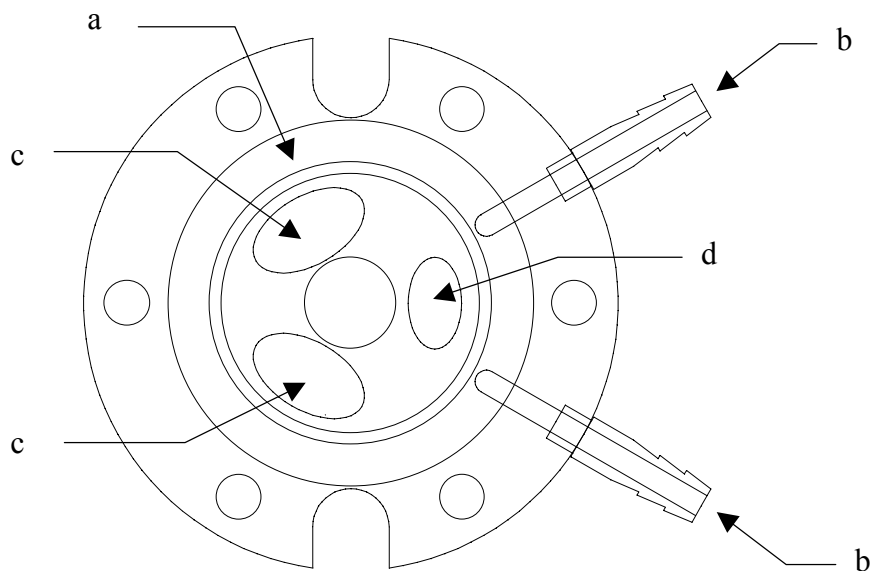


Abb. 4-9 Aufsicht der Kuppel der DRIFTS-Zelle. a: Kühlmantel, b: Kühlmantelanschluß, c: Einlaß- bzw. Auslaßfenster der IR-Strahlung, d: Beobachtungsfenster.

4.2.3 Vergleich der Anwendungsgebiete der beiden Meßzellen

Bei den im Rahmen dieser Promotion durchgeführten Untersuchungen zur Partialoxidation ungesättigter Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuren [95] treten oft folgende Probleme bei der Verfolgung der heterogen katalysierten Reaktionen mit Hilfe der In-situ-DRIFT-Spektroskopie auf:

- Sehr lange Meßzeiten sind aufgrund von Vorbehandlungen und Einfahrvorgängen an den Katalysatoren nötig. Die Hintergrundspektren des Katalysators müssen daher einen Tag zuvor unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen werden. Hierbei stellte sich heraus, daß eine Konstanz der Probenraumatmosfera des Spektrometers von einem Tag zum anderen nicht hundertprozentig gewährleistet werden kann. Da bei den untersuchten Reaktionen auch die IR-Absorptionen von H_2O und CO_2 in der Gasphase eine entscheidende Rolle spielen, kommt eine nachträgliche Subtraktion dieser Banden nicht in Frage.
- Die Adsorbate, die unter In-situ-Bedingungen auf der Katalysatoroberfläche vorliegen, sind so kurzlebig, daß sie zum Teil sofort weiter reagieren, wenn man von Reaktionsgas auf Inertgas umstellt. Will man dagegen Adsorbate während der Behandlung des Katalysators mit dem Reaktionsgas untersuchen, stellt die Gasphase über dem Katalysatorpulver für den IR-Strahl eine deutliche Hürde dar, da sich hierin normalerweise eine größere Anzahl an Molekülen befindet als auf der Katalysatoroberfläche. Wenn man die Banden der Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche sichtbar machen möchte, muß man eine Methode finden, mit der die Gasphasenbanden sicher subtrahiert werden können. Die Ermittlung der Gasphasenbanden durch Aufnahme mit Hilfe einer Referenzsubstanz in der DRIFTS-Zelle mit einem Probenbehälter (vgl. Kapitel 4.2.1) scheitert zum einen wegen der mangelnden Konstanz der Probenraumatmosfera. Zum anderen läßt sich die Gasphase, die über einem arbeitenden Katalysator vorliegt, nicht mit der für eine Subtraktion nötigen Sicherheit über einem Inertmaterial simulieren. Man kann zwar eine Mischung aus Edukten und Produkten über das Inertmaterial strömen lassen, die Nebenprodukte, die in einer Reaktionsgasmischung an einem arbeitenden Katalysator vorliegen und auf dem Inertmaterial nicht gebildet werden, sorgen allerdings für einen Unterschied zwischen dem Gasphasenspektrum über dem Katalysator und dem Inertmaterial.

- Aus dem Reaktionsgasstrom scheiden sich an den Fenstern der DRIFTS-Zelle Beläge hochsiedender Nebenprodukte ab. Da sich diese Beläge zeitlich ändern, kann keine nachträgliche Subtraktion der IR-Absorption der Fensterbeläge erfolgen.

Die geschilderten Probleme verhinderten bisher den Einsatz der DRIFT-Spektroskopie. Abhilfe schafft die in Kapitel 4.2.2 beschriebene Meßzelle, bei der sich sowohl das zu untersuchende Katalysatorpulver als auch die Referenzsubstanz im Inneren der Meßzelle befinden. Diese Neuentwicklung wurde notwendig, da kommerziell lediglich Meßzellen erhältlich sind, die einen einzelnen Probenhalter besitzen [37]. Die Vorteile der neu konstruierten DRIFTS-Zelle lassen sich folgendermaßen beschreiben: Durch die beiden im Inneren der Meßzelle angebrachten Probenhalter und die übrige Zellenkonstruktion kann ein Wechsel zwischen den Probenbehältern erfolgen, ohne daß dazu eine Öffnung der DRIFTS-Zelle und des N₂-gespülten externen Probenraumes notwendig ist. Die Dichtigkeit der Meßzelle nach außen ermöglicht auch die Untersuchung von Stoffen, die wie die eingesetzten Aldehyde, eine hohe Toxizität besitzen. Mit Hilfe der eingebauten Heizpatronen lassen sich die Katalysatorpulver auf bis zu 400 °C aufheizen. Dabei können sie von den Reaktionsgasen durchströmt werden, so daß man echte In-situ-Untersuchungen durchführen kann.

Als nachteilig erweist sich bei dieser Konstruktion die schlechte Wärmeübertragung zwischen dem Grundkörper, der die Heizpatronen aufnimmt und dem Katalysatorpulver. Da das Zahnrad, das die Probenbehälter mit dem Pulver aufnimmt, nur auf den Grundkörper aufgesteckt ist, müssen an den Heizpatronen deutlich höhere Temperaturen eingestellt werden, um die gewünschte Reaktionstemperatur am Katalysator zu erreichen. Bei einer gewünschten Katalysatortemperatur von 300 °C sind dies beispielsweise 525 °C. Katalysatortemperaturen von über 400 °C führen daher zu einer verkürzten Lebensdauer der Heizpatronen. Möchte man lineare Temperaturrampen fahren, so dauert es wegen der schlechten Wärmeübertragung lange, bis am Katalysator die gewünschte Temperatur eingestellt ist, die wie bereits erwähnt, nur indirekt über eine Kalibrierkurve bestimmt werden kann. Außerdem muß vor jedem Probenspektrum ein Referenz- oder Hintergrundspektrum aufgenommen werden. Da zwischen der Aufnahme des Hintergrund- und des Probenspektrums eine endliche Zeitspanne liegt, würden beide bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden.

Für temperaturprogrammierte Untersuchungen hat sich die im Kapitel 4.2.1 vorgestellte Meßzelle als besser geeignet herausgestellt. Zum einen erfolgt hier eine direkte Regelung der Temperatur über ein Thermoelement in der Katalysatorschüttung. Zum anderen ist der Probenhalter direkt in dem schlankeren Grundkörper der Zelle eingearbeitet. Die Heizpatrone befindet sich unmittelbar unter der Katalysatorschüttung, so daß eine wesentlich bessere Wärmeübertragung erfolgen kann. Die Differenz zwischen der Temperatur der Heizpatrone und des Katalysatorpulvers ist daher auch deutlich geringer als bei der neu konstruierten Meßzelle. Aus diesem Grund lassen sich mit dieser einfachen Meßzelle auch Temperaturrampen bis über 400 °C realisieren. Der limitierende Faktor ist hierbei die Sintertemperatur der Glasfritten, die laut Hersteller [96] bei 525 °C liegt. Der Einsatz dieser Meßzelle ist aufgrund der eingangs dieses Kapitels beschriebenen Problematik nur bei Gassystemen möglich, die keine Gasphasenabsorptionen hervorrufen und keine Fensterbeläge bilden. Da die Hintergrundspektren immer vor der Aufnahme der Probenspektren mit dem Katalysatorpulver erfolgen, muß man den Bereich des Gasphasenwassers und des Gasphasenkohlendioxids in der Regel aus den Spektreninterpretationen ausklammern.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß sich die beiden Meßzellen in ihrem Einsatzspektrum nahezu ideal ergänzen. Während die Zelle mit nur einem Probenbehälter für die Untersuchung von temperaturbedingten Veränderungen am Katalysator selber unter kontrollierter Gasatmosphäre geeignet ist, spielt die Zelle mit dem drehbaren Probenteller ihre Vorteile bei isothermen Katalysatoruntersuchungen unter Reaktionsgasen aus. Im letzten Fall können Veränderungen der Katalysatoroberfläche und Adsorbate unter In-situ-Bedingungen detektiert werden. Hier lassen sich zwar keine linearen Temperaturrampen fahren, jedoch können verschiedene Temperaturen stufenweise abgetastet werden, so daß man auch hier temperaturbedingte Veränderungen nachweisen kann.

4.3 Aufbau des Gasversorgungssystems der DRIFTS-Zellen

Zur Gasversorgung der DRIFTS-Zellen dient eine Gasversorgungsstation, mit deren Hilfe neben gasförmigen auch flüssige Edukte via zweistufigen Gassättigern der DRIFTS-Zelle zugeführt werden können. In den Gassättigern wird ein Trägergas entsprechend dem Dampfdruck der temperierten Flüssigkeit beladen. Die Zusammensetzung der Gasmischungen wird mit Hilfe von thermischen Massendurchflußreglern eingestellt.

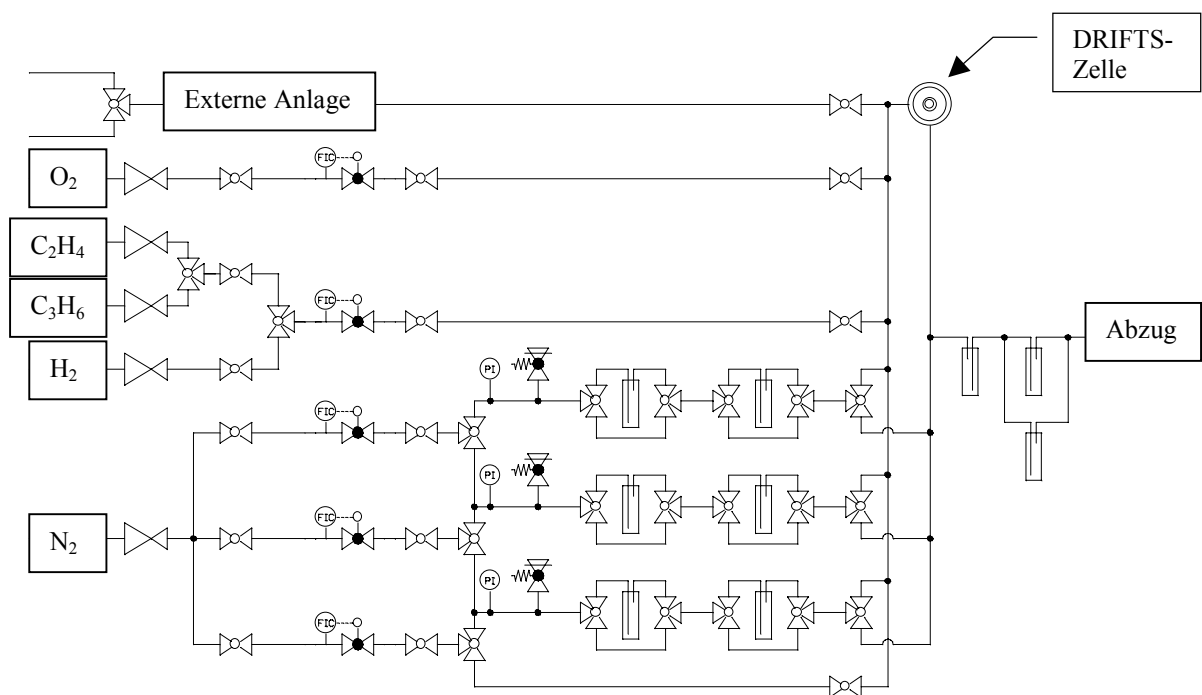


Abb. 4-10 Aufbau des Gasversorgungssystems der DRIFTS-Zellen.

Im einzelnen stehen als Gase neben Stickstoff als Inertgas und Trägergas für die Gassättiger Wasserstoff, Ethen, Propen und Sauerstoff zur Verfügung.

Die Gassättiger sind aus Glas hergestellt und mit federbelasteten Ventilen gegen Überdruck abgesichert. Ihr prinzipieller Aufbau kann aus den Abb. 4-11 und Abb. 4-12 entnommen werden. Das Trägergas wird im äußeren Mantel zugeführt, drückt die Flüssigkeit in den Innenraum und wird durch die Fritte fein verteilt mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Gleichzeitig erfolgt auf diese Weise eine Durchmischung der Flüssigkeit, so daß die Temperatur, die mit Hilfe eines Heiz- oder Kühlmediums im Innen-

raum eingestellt wird, einheitlich ist. Jede Sättigereinheit ist zweistufig ausgeführt. Im ersten Sättiger erfolgt eine Sättigung bei einer höheren Temperatur als im zweiten Sättiger, wo das Gleichgewicht durch eine Kondensation eingestellt wird. Bei den polymerisationsempfindlichen Edukten Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein und Methacrylsäure werden die Flüssigkeiten durch die Zumischung von Phenothiazin stabilisiert. Die Dreiwegehähne am Gasein- bzw. Gasauslaß ermöglichen nach dem Ende der Versuche das Herstellen eines Kurzschlusses, so daß man die Leitungen mit Stickstoff spülen kann. Dies dient der Verhinderung von Polymerisationen in den Leitungen nach Beendigung eines Versuches.

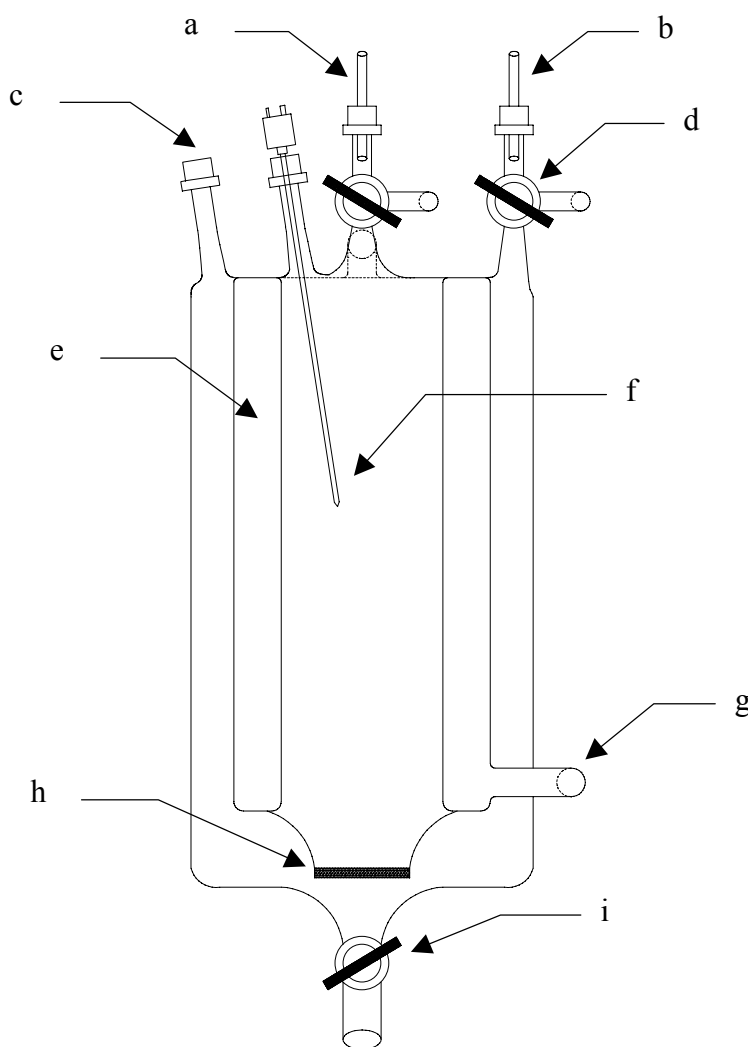


Abb. 4-11 Seitenansicht eines Gassättigers. a: Gasauslaß, b: Gaseinlaß, c: Einfüllstutzen, d: Dreiwegehahn, e: Temperiermantel, f: Thermoelement, g: Anschluß für die Temperierflüssigkeit, h: Glasfritte, i: Ablaßhahn.

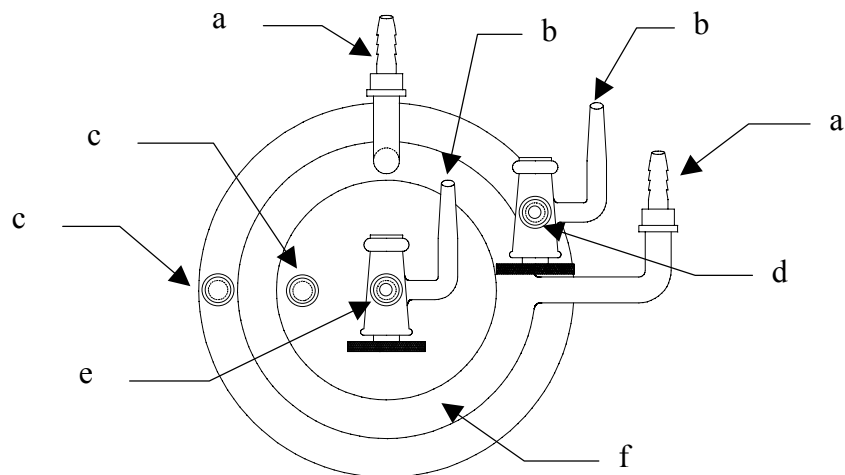


Abb. 4-12 Aufsicht eines Gassättigers. a: Anschlüsse für die Temperierflüssigkeit, b: Anschlüsse für den Kurzschluß, c: Einfüllstutzen, d: Gaseinlaß, e: Gasauslaß, f: Temperiermantel.

Da die Sättigung des Trägergases bei manchen Stoffen bei Temperaturen erfolgt, die über der Zimmertemperatur liegen, sind alle Leitungen der entsprechenden Sättiger mit Begleitheizungen versehen, so daß ein Auskondensieren der Edukte verhindert wird. Die Zuleitung und die Abgasleitung der DRIFTS-Zellen können ebenfalls beheizt werden.

4.4 Kopplung eines Differentialkreislaufreaktors mit der neu konstruierten DRIFTS-Zelle

Die Untersuchungen, die in den DRIFTS-Zellen durchgeführt werden, haben alle einen Nachteil. Durch die Strömungsrichtung der Gase wird der Katalysator immer mit frischen Reaktionsgasgemischen beaufschlagt. Endprodukte könnte man zwar zudosieren, jedoch ist es praktisch unmöglich ein Reaktionsgas mit allen Nebenprodukten zu simulieren, wie es in einem großtechnischen Reaktor vorliegt. Man spektroskopiert somit immer nur das Katalysatorpulver, das sich am Anfang einer Schüttung befindet.

Möchte man dennoch die DRIFTS-Zelle als „Fenster in den Reaktor“ einsetzen, so hat man zwei Möglichkeiten, die Gasgemische, die an einer beliebigen Stelle im Reaktor vorliegen, zu simulieren. Eine Variante der Versuchsführung wäre das Vorschalten von Rohrreaktoren unterschiedlicher Länge. Die zweite Variante ist die Kopplung der DRIFTS-Zelle mit einem Differentialkreislaufreaktor. Diese Lösung bietet sich dadurch an, daß in demselben Raum, in dem sich die DRIFTS-Apparatur befindet, auch die Differentialkreislaufreaktor-Anlage des Arbeitskreises von Prof. Gaube steht. Unmittelbar nach dem Differentialkreislaufreaktor wird ein Gasstrom mit Hilfe eines Nadelventiles aus dem Hauptgasstrom abgezweigt und durch eine beheizte Leitung der DRIFTS-Zelle zugeführt. Auf diese Weise ist es also möglich, die DRIFTS-Zelle mit realen Reaktionsgasgemischen zu versorgen. Zusätzlich kann mit Hilfe des Hauptgasstromes, den man der Analytik des Differentialkreislaufreaktors zuführt, die Gaszusammensetzung des DRIFTS-Zellen-Feeds, exakt bestimmt werden.

Diese Kopplung wurde erst durch die Entwicklung der neuen DRIFTS-Zelle möglich. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben, entstehen bei der Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden zu den entsprechenden Carbonsäuren hochsiedende Nebenprodukte, die dazu neigen, sich an den kalten ZnSe-Fenstern der DRIFTS-Zelle niederzuschlagen. Dies führt bei den üblichen Zellen mit nur einem Probenbehälter zu Problemen bei der Detektion von Adsorbaten, die dank der neuen DRIFTS-Zelle nicht mehr auftreten.

4.5 Temperaturprofile der DRIFTS-Zellen

Beide verwendeten Meßzellen zeigen deutliche Abweichungen zwischen der am Katalysator und den Heizpatronen gemessenen Temperatur. Um die Temperatur des Katalysators optimal einzustellen, ist es daher wünschenswert, die Temperatur direkt in der Katalysatorschüttung zu messen.

4.5.1 Meßzelle für Temperaturrampen

Zur Temperaturregelung wird hier ein NiCr-Ni-Thermoelement über den dritten Gasanschluß, der nicht für die Gasversorgung benötigt wird, in den Innenraum der DRIFTS-Zelle eingeführt. Die Thermoelementspitze taucht am Rande des Probenbehälters direkt in die Katalysatorschüttung ein. Hierbei muß man darauf achten, daß das Thermoelement so gebogen ist, daß es nicht in den Strahlengang ragt. Diese Technik ermöglicht es, die Temperatur des Katalysators, trotz Abweichungen von der Heizpatronentemperatur von teilweise über 100 °C [97], so exakt zu regeln, daß sogar lineare Temperaturrampen mit der DRIFTS-Zelle gefahren werden können.

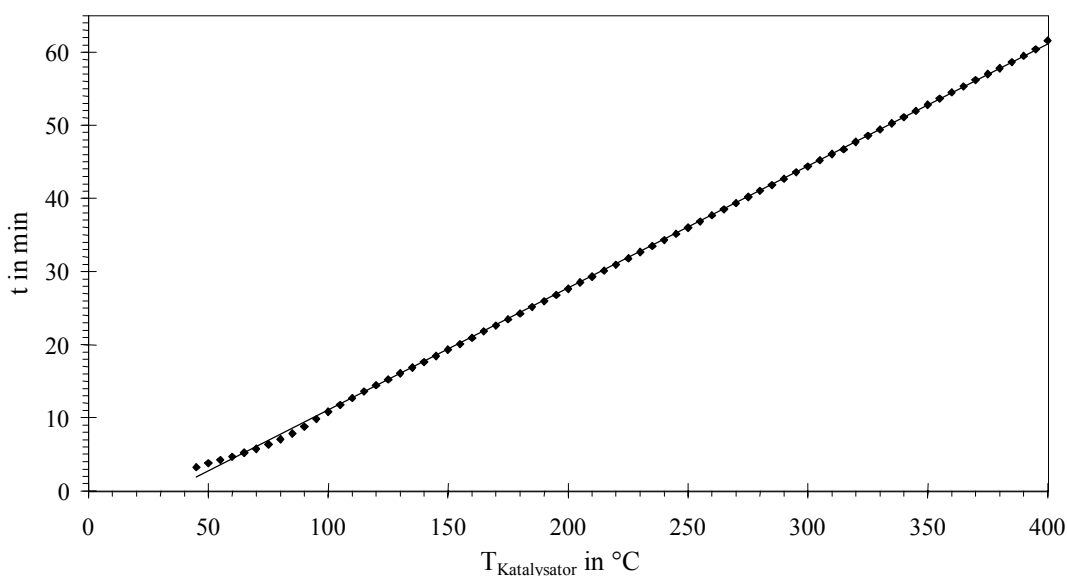


Abb. 4-13 Zeitliche Temperaturänderung der Katalysatorschüttung bei einer Temperaturrampe von 6 °C / min.

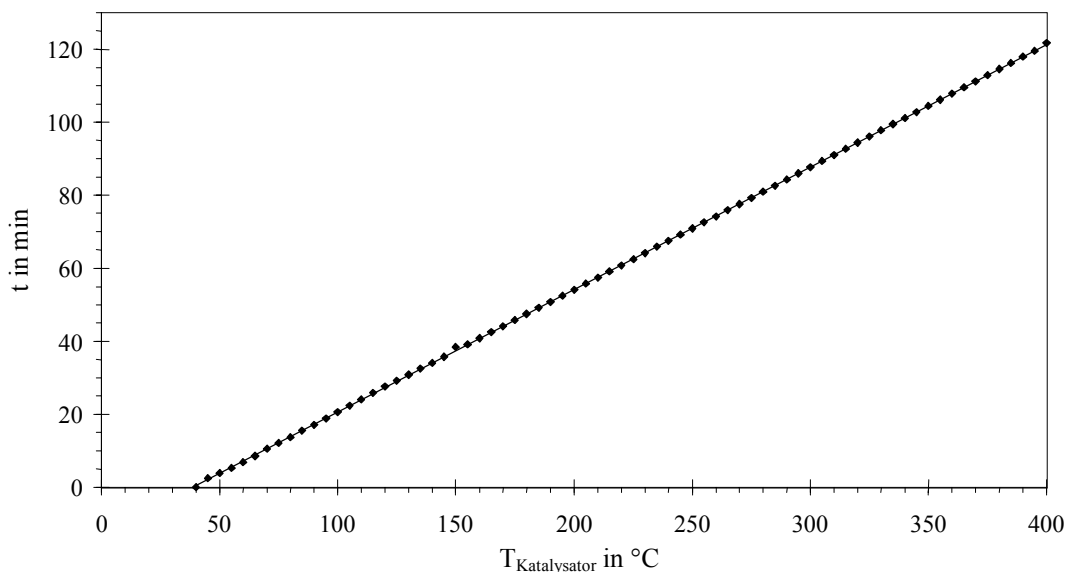


Abb. 4-14 Zeitliche Temperaturänderung der Katalysatorschüttung bei einer Temperaturrampe von 3°C/min .

Aus der Abb. 4-13 wird ersichtlich, daß bereits bei einer Temperaturrampe von 6°C/min ab 100°C eine Linearität erreicht wird. Bei niedrigeren Temperaturen weichen die Temperaturen etwas von den idealen Werten ab. Verlangsamt man den Temperaturanstieg auf 3°C/min , so ist praktisch von Beginn an eine Gerade zu realisieren (vgl. Abb. 4-14). Nimmt man in festgelegten Zeitabständen Spektren auf, so kann man anhand der oben dargestellten Grafiken die jeweils zugehörige Temperatur ablesen und somit Aussagen über temperaturbedingte Veränderungen der Spektren treffen. Um sinnvolle Aussagen treffen zu können, ist es allerdings notwendig, Hintergrundspektren für jede interessierende Temperatur aufzunehmen, da sich die Intensitäten und geringfügig auch die Bandenlagen mit steigender Temperatur verändern. Mit Hilfe eines selbst geschriebenen Steuerprogrammes für das FTIR-Spektrometer (vgl. Kapitel 10.2.1) können diese Hintergrundspektren bei der Aufnahme der Katalysatorspektren gleich berücksichtigt werden, so daß sich die Veränderungen während der Temperaturrampe beobachten lassen.

4.5.2 Meßzelle für stationäre In-situ-Untersuchungen

Der Drehmechanismus der neu entwickelten DRIFTS-Zelle verhindert die Platzierung eines Thermoelementes direkt in der Katalysatorschüttung. Genau dieser Drehmechanismus, der für die Anwendbarkeit der Meßzelle für In-situ-Untersuchungen unerlässlich ist, bewirkt auch, daß die Temperaturdifferenz zwischen Heizpatrone und Katalysatorpulver noch deutlicher ausgeprägt ist als bei der oben beschriebenen Meßzelle. Da das Zahnrad, das die Probenhalter trägt, nur in den beheizten Block des Unterbaues der DRIFTS-Zelle eingesteckt wird, liegt eine deutlich schlechtere Wärmeübertragung zwischen den Heizpatronen und dem Katalysator vor. Bei einer gewünschten Katalysatortemperatur von 300 °C müssen daher die Heizpatronen auf über 500 °C aufgeheizt werden, wie aus der Abb. 4-15 ersichtlich ist. Mit Hilfe dieser Kalibrierkurve und der zugehörigen Gleichung (4-1), die den Zusammenhang zwischen der Temperatur der geregelten Heizpatrone und der Katalysatorschüttung angibt, erfolgt hier die Einstellung der gewünschten Katalysatortemperaturen.

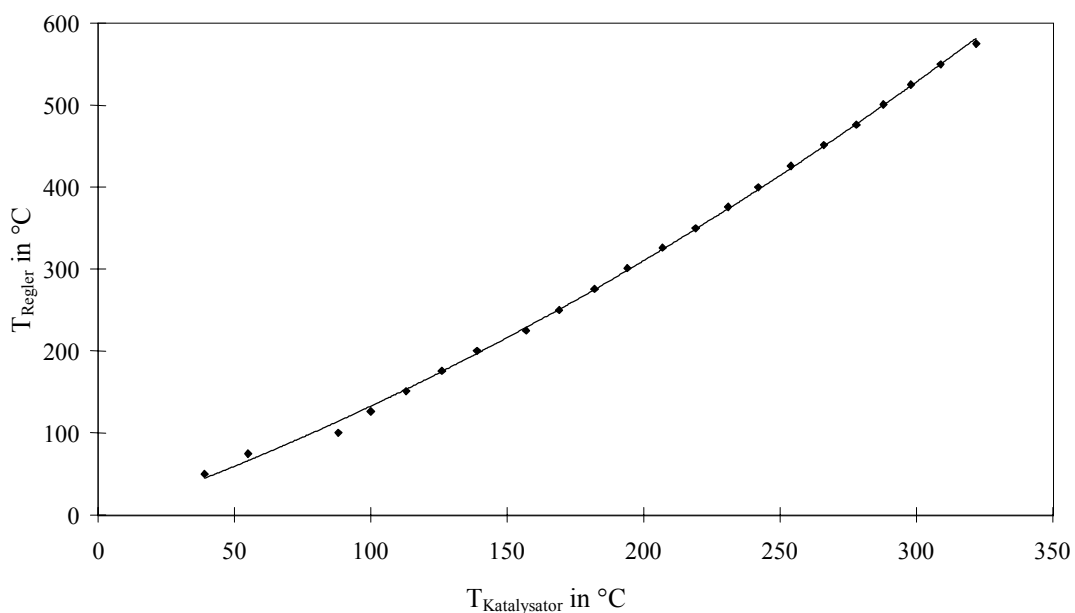


Abb. 4-15 Zusammenhang zwischen Heizpatronen- bzw. Reglertemperatur und Temperatur des Katalysators oder des Referenzmaterials in der DRIFTS-Zelle.

$$T_{\text{Regler}} = 0,002 T_{\text{Katalysator}}^2 + 1,1635 T_{\text{Katalysator}} - 4 \quad (4-1)$$

T_{Regler} = am Temperaturregler einzustellende Heizpatronentemperatur in °C

$T_{\text{Katalysator}}$ = Temperatur der Katalysatorschüttung in °C

4.6 Vorgehensweise bei der Aufnahme der DRIFT-Spektren

Wie bereits im Kapitel 3.3.2 erläutert, sollte bei der Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen auf einen Zusatz von KBr oder anderen Materialien verzichtet werden. Nach [53] lassen sich sogar quantitative Ergebnisse aus den Kubelka-Munk-transformierten DRIFT-Spektren heterogen katalysierter Reaktionen ohne den Einsatz eines störenden Verdünnungsmittels erhalten, wenn man das DRIFT-Spektrum des unbeladenen Katalysators als Hintergrundspektrum verwendet und die spektralen Änderungen gering sind; der Katalysator fungiert als sein eigenes Verdünnungsmedium. Da auch die Änderungen, hervorgerufen durch Adsorbate, nur gering sind, gelten hier die gleichen Voraussetzungen. Im Rahmen dieser Dissertation erfolgte keine Verdünnung mit Inertmaterialien. Bis auf eine Ausnahme (vgl. Kapitel 6.3 bzw. 8.10) wird auch auf eine Transformation mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung verzichtet. Sowohl die Referenzsubstanz (KBr) als auch die Katalysatorpulver werden ohne weitere Vorbehandlung in die Probenbehälter gefüllt und mit einem flachen Spatel soweit zusammengedrückt, bis die überschüssige Pulvermenge aus dem Probenbehälter herausquillt. Dadurch gelingt es, die Pulverproben reproduzierbar einzufüllen, wie man an den nahezu identischen Adsorbatspektren in der Abb. 4-16 und der Abb. 4-17 bei verschiedenen Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sehen kann. Die Spektren wurden jeweils in zwei Versuchen erhalten, bei denen die Referenzsubstanz und der Katalysator frisch eingefüllt und dann vermessen wurden.

Banden, die im Transmissionsspektrum aufgrund ihrer geringen Intensität kaum nachweisbar sind, werden im diffus reflektierten Spektrum deutlicher sichtbar, wie bereits im Kapitel 3.3.1 näher erläutert wurde. Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht darauf ankommt, eine Proportionalität zwischen den IR-Intensitäten und der Konzentration einer Spezies zu erzeugen, werden die Spektren nicht mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung umgewandelt (Ausnahme: Kapitel 6.3 bzw. 8.10). Statt dessen erfolgt eine Umwandlung mit $\lg 1/R_\infty$, so daß Spektren erhalten werden, die einem Absorptionsspektrum ähneln, bei denen aber die normalerweise nur schwach sichtbaren Adsorbatbanden in den Intensitäten verstärkt sind. Wenn man die Spektren betrachtet, muß man sich also immer im klaren darüber sein, daß durch diesen meßtechnischen Kunstgriff, die Adsorbatbanden mit größeren Intensitäten dargestellt werden als sie real vorliegen. Dies verdeutlicht noch einmal, warum die Detektion solcher Adsorbate mit Hilfe von

Transmissionstechniken, abgesehen von den Problemen, die bei der Herstellung und spektroskopischen Untersuchung der Preßlinge auftreten, kaum gelingen kann.

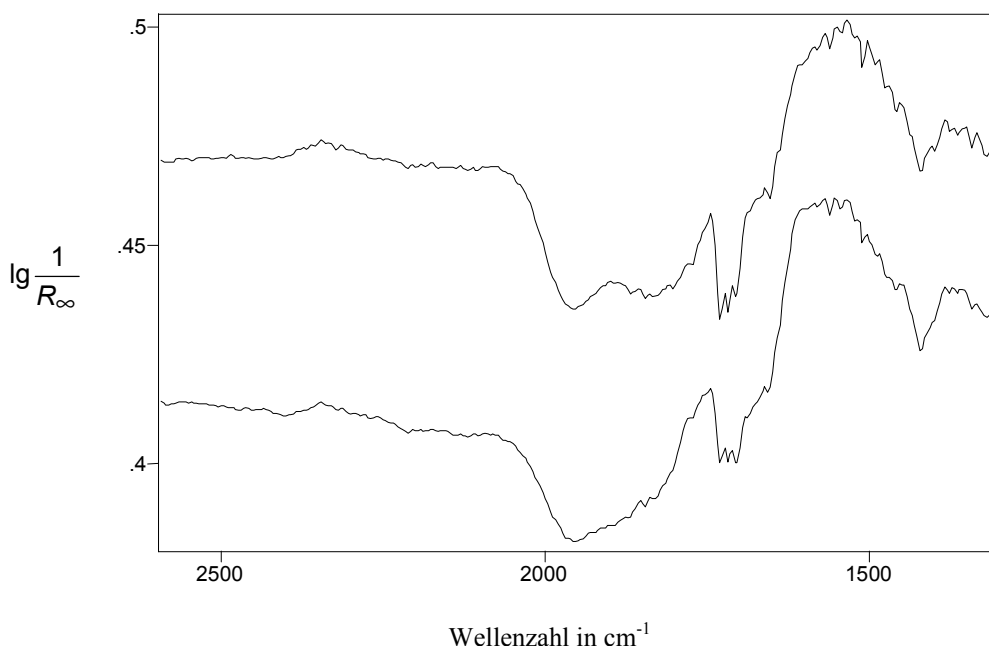


Abb. 4-16 Reproduzierbarkeitsmessung an $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ unter 5 % (L L^{-1}) Methacrolein und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 bei 300 °C. Für die Aufnahme der beiden Spektren wurde jeweils frisches Katalysator- und Inertmaterial in die Probenbehälter gefüllt und unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei der Betrachtung der Spektren, die mit der neu entwickelten Meßzelle zur In-situ-Untersuchung von Katalysatoren erhalten werden, muß man beachten, daß die Interpretation der Spektren dadurch erschwert ist, daß immer eine Überlagerung der Adsorbatbanden mit Banden vorliegt, die durch Änderungen des Katalysators selber auftreten. Zusätzlich können bei dem Vorhandensein von Grenzschichten am Katalysator (unter der Voraussetzung, daß diese Grenzschichten am KBr nicht vorkommen) Banden durch die Konzentrationsdifferenz der Gase zwischen KBr- und Katalysatoroberfläche vorliegen. Banden negativer Intensität treten zum einen durch Änderungen am Katalysator auf, wenn Katalysatorbanden an Intensität verlieren, da das Spektrum des unbehandelten Katalysators von dem Spektrum des Katalysators unter Reaktionsgas subtrahiert wird. Zum anderen entstehen Banden negativer Intensität, wenn durch Grenzschichtphänomene am Katalysator geringere Gasphasenkonzentrationen vorliegen als am KBr.

Der Gesamtvolumenstrom der Gase beträgt immer 100 Nml / min. Alle Spektren werden mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen.



Abb. 4-17 Reproduzierbarkeitsmessung an $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ unter 5 % (L L^{-1}) Methacrolein und 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 bei 300 °C. Für die Aufnahme der beiden Spektren wurde jeweils frisches Katalysator- und Inertmaterial in die Probenbehälter gefüllt und unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

4.6.1 Meßzelle für Temperaturrampen

In Ermangelung einer geeigneten Methode zur Subtraktion von Gasphasenspektren wird diese Meßzelle, wie bereits im Kapitel 4.2.3 erwähnt, lediglich für Temperaturrampenuntersuchungen eingesetzt. Hierbei wird der Katalysator zunächst bei der Starttemperatur (in der Regel 25 °C) mit N_2 gespült, um Gase aus der Meßzelle und leicht anhaftende Oberflächenadsorbate von der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Anschließend unterwirft man den Katalysator einer linearen Temperaturrampe. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur erfolgt noch einmal die Aufnahme eines Spektrums, um sicherzustellen, daß die beobachteten Änderungen nicht lediglich reversibler Natur waren oder durch apparaturbedingte Temperatureffekte vorgetäuscht wurden. Die benötigten Hintergrundspektren werden in einer analogen Meßreihe vor der eigentlichen Kataly-

satoruntersuchung mit dem Inertmaterial (KBr) aufgenommen. Hierfür und für die Ermittlung der Katalysatorspektren während der Temperaturrampe wurde jeweils ein Steuerprogramm für das FTIR geschrieben (vgl. Kapitel 10.2.1 und 10.2.2).

4.6.2 Meßzelle für stationäre In-situ-Untersuchungen

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Untersuchung der Katalysatoren mit dieser Meßzelle, die den größten Teil der vorliegenden Arbeit darstellt, ist aus der Abb. 4-18 ersichtlich.

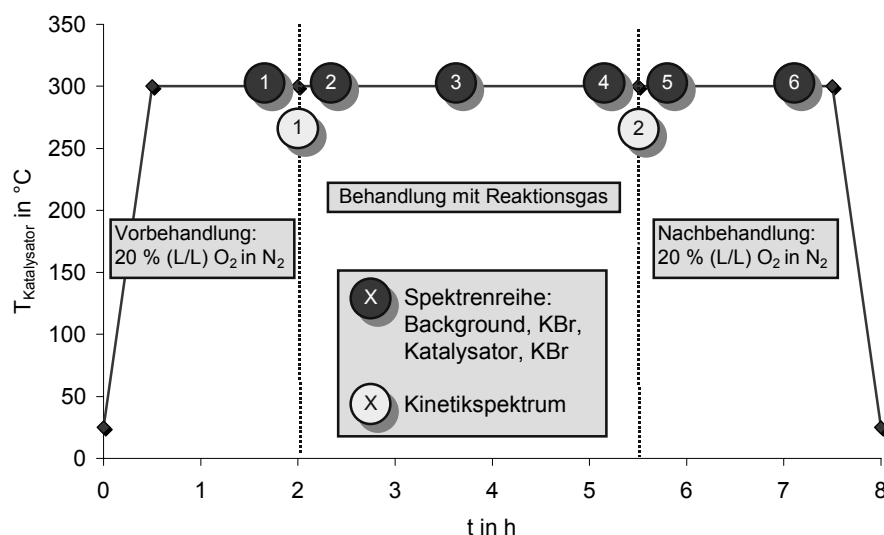


Abb. 4-18 Prinzipielle Vorgehensweise bei der Aufnahme der DRIFT-Spektren.

Jeder Katalysator erfährt zu Beginn der Meßreihe eine Vorbehandlung, die in der Regel bei 300 °C mit 20 % (L L⁻¹) O₂ in N₂ erfolgt, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand einzustellen. Bei der Aufnahme einer Spektrenreihe wird zunächst der KBr-Background aufgenommen. Anschließend erfolgt die Aufnahme in der Reihenfolge: KBr, Katalysator (Drehung um 180 °) und erneut KBr (Drehung um insgesamt 360 °) jeweils unter Verwendung des KBr-Backgrounds. Für jedes Spektrum werden 1000 Einzelspektren akkumuliert. Durch die beiden Messungen mit KBr wird kontrolliert, ob keine zu großen Gasphasenkonzentrationschwankungen vorliegen und ob bei der Drehung des Proben Tellers Fehler auftreten. Somit kann man sicher sein, daß die gemessenen Banden auf dem Katalysator praktisch ausschließlich von Adsorbaten, Katalysatoränderungen und Grenzschichtphänomenen herrühren. Bei einigen Messungen zeigte sich

allerdings, daß sich KBr je nach dem verwendeten Reaktionsgasgemisch nicht völlig inert verhält. Es können sich auch Zersetzungsprodukte auf dem KBr ablagern. Anhand des KBr-Spektrums, das nach der Drehung um 360° aufgenommen wird, kann man gut beurteilen, ob die Adsorbatmenge auf der Referenzsubstanz einen Einfluß auf die Messung hat oder nicht. In der Regel sind die Ablagerungen auf dem KBr von so geringer Intensität, daß sie nicht berücksichtigt werden müssen. Die Kinetikspektren werden jeweils beim Anstellen und Abstellen des Reaktionsgases aufgenommen und dienen dazu, schnelle Veränderungen während der Umstellung der Gasphase zu detektieren. Hier werden lediglich 10 Einzelspektren akkumuliert, woraus ein deutlich höheres Rauschen resultiert, jedoch erhält man dadurch alle drei Sekunden ein neues Spektrum. Insgesamt werden bei solch einem Kinetikspektrum 200 Spektren aufgenommen. Je nach dem durchgeführten Versuch kann die Anzahl der Spektrenreihen natürlich variieren. Wenn, wie bei dem Versuch, bei dem die Kopplung mit dem DKR erfolgt (vgl. Kapitel 8.9), die Gasphasenzusammensetzung mehrmals verändert wird, nimmt man bei jeder Umstellung ein Kinetikspektrum auf.

Zu beachten ist, daß alle in dieser Arbeit dargestellten Spektren, die mit der neu entwickelten Meßzelle erhalten wurden, durch Subtraktion des Katalysatorspektrums der ersten Spektrenreihe von dem Katalysatorspektrum einer späteren Spektrenreihe ermittelt wurden. Diese Spektren zeigen daher ausschließlich Banden, die von Adsorbaten, Katalysatoränderungen und Grenzschichtphänomenen verursacht werden.

Zum besseren Verständnis soll die Vorgehensweise noch einmal anhand der Abb. 4-19 erläutert werden:

- Spektrum A stellt den Katalysator in Gegenwart von 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 dar, wie er sich am Ende der Vorbehandlung präsentiert.
- Wird nun die Reaktionsgas Mischung, die in dem dargestellten Fall aus 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 besteht, auf den Katalysator gegeben, erhält man mit dem KBr-Background, der in Gegenwart von 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 aufgenommen wurde, das Spektrum B. Deutlich sind z. B. die intensiven C=O-Banden des gasförmigen Acroleins bei 1731 und 1711 cm^{-1} zu erkennen.
- Mit Hilfe des KBr-Backgrounds, der in der neuen Meßzelle direkt in Anwesenheit der Reaktionsgase aufgenommen werden kann, gelangt man zu dem Spektrum C. Man sieht, daß die Gasphasenbanden nun eliminiert wurden. Gleichzeitig fällt auf,

daß aus dieser Darstellung keine signifikanten Unterschiede zwischen den Spektren A und C zu erkennen sind.

- Subtrahiert man Spektrum A von Spektrum C, so erhält man das Differenzspektrum D. Durch entsprechende Skalierung (vgl. Abb. 4-20) werden jetzt die Veränderungen sichtbar, die durch die Reaktionsgasbehandlung des Katalysators auftreten. Festzuhalten bleibt aber, daß es sich dabei um minimale Effekte handelt, die mit den bisher käuflich erhältlichen DRIFTS-Zellen praktisch nicht nachzuweisen sind.

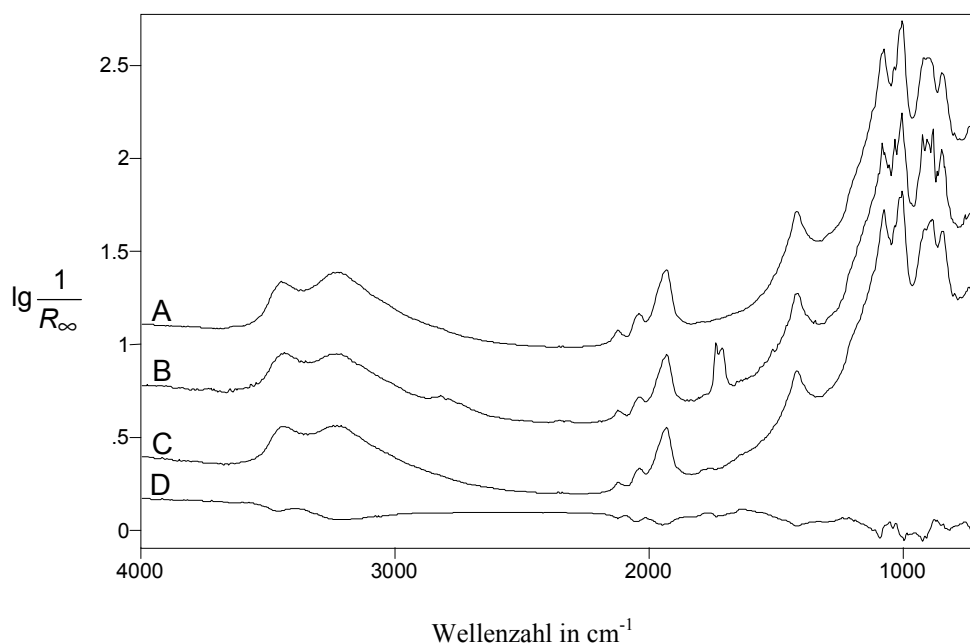


Abb. 4-19 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ in Anwesenheit verschiedener Gase bei 300 °C:

A: unter 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 (Katalysator nach der Vorbehandlung)
mit KBr unter 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 als Background,

B: unter 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2
mit KBr unter 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 als Background,

C: unter 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2
mit KBr unter der gleichen Reaktionsgasmischung als Background,

D: Spektrum C minus Spektrum A.

Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

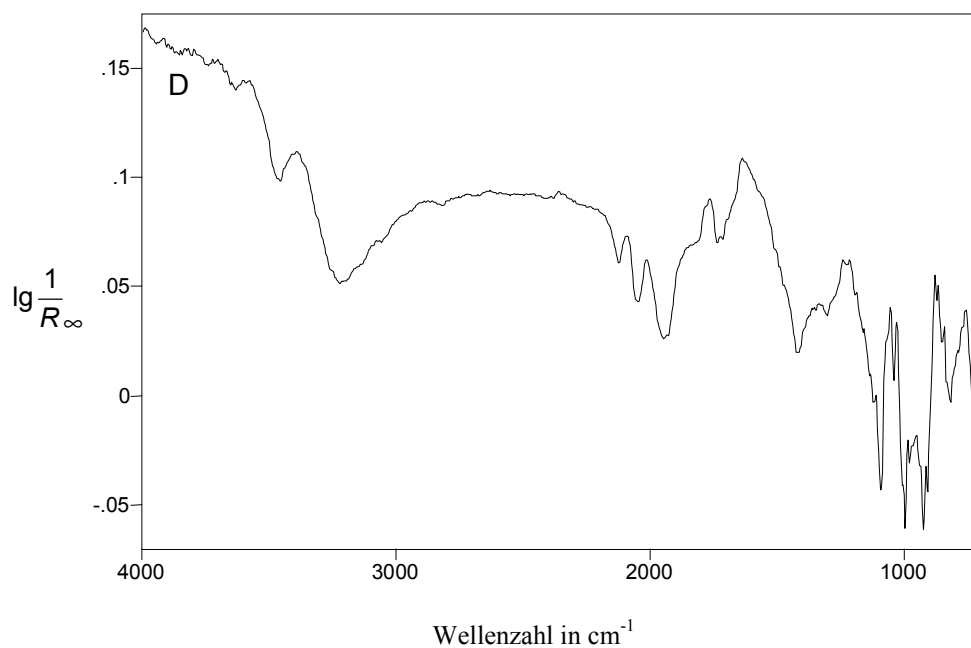


Abb. 4-20 Differenzspektrum zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ in Anwesenheit von:
5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2
(Background: KBr unter der gleichen Reaktionsgasmischung)
und dem gleichen Katalysator in Gegenwart von:
20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 (Background: KBr unter den gleichen Gasen).
(= Spektrum D von Abb. 4-19).

4.7 Simulation mit *Gaussian 98*

Aus einem experimentellen DRIFT-Spektrum eines Katalysators unter Reaktionsgasatmosphäre kann man Bandenlagen und –intensitäten der IR-Schwingungen ablesen. Aus der Bandenlage werden, z. B. aufgrund von Verschiebungen gegenüber den Gasphasenbanden, mögliche Adsorbatstrukturen abgeleitet. Die Bandenintensitäten liefern Informationen über die Mengenverteilung der einzelnen Spezies. Dies führt zu einer Modellvorstellung über den Reaktionsmechanismus der heterogen katalysierten Reaktion. Durch die Simulation des Spektrums mit Molecular-Modelling-Programmen, wie z. B. *Gaussian 98*, gelangt man zu einem Spektrum, das mit dem experimentellen verglichen wird. Das Reaktionsmodell muß nun so lange modifiziert werden, bis das simulierte Spektrum möglichst geringe Abweichungen von dem experimentellen aufweist. Dieser iterative Prozeß ist in der Abb. 4-21 noch einmal schematisch dargestellt.

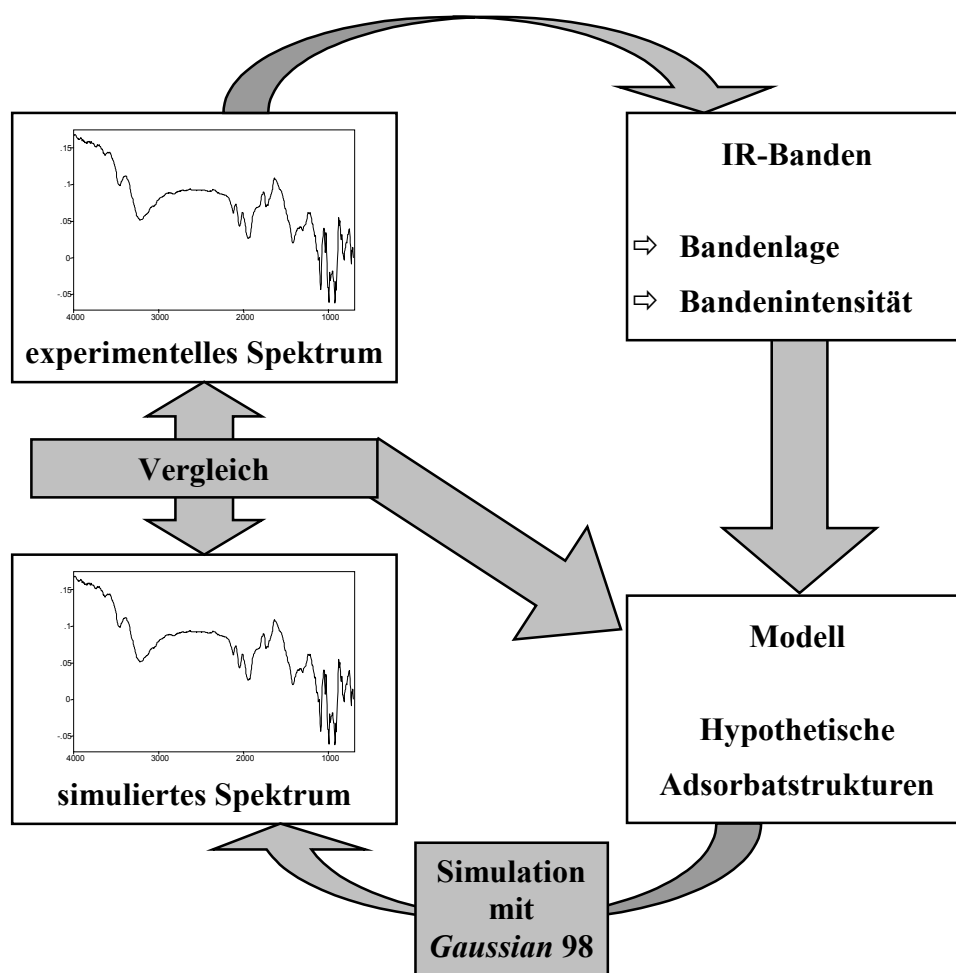


Abb. 4-21 Vorgehensweise bei der Spektreninterpretation.

Mit Hilfe des Ab-initio-Molecular-Modelling-Programmes *Gaussian 98* wurden im Rahmen dieser Dissertation verschiedene Berechnungen von IR-Bandenlagen durchgeführt. Mit einem Strukturzeichenprogramm wird dafür zunächst das zu simulierende Molekül gezeichnet. Von diesem Programm läßt man sich die XYZ-Koordinaten des Moleküles ausgeben. Diese werden zusammen mit den Informationen über die gewünschte Rechenmethode (HF, B3LYP oder MP2) und dem zu verwendenden Basissatz in den Gaussian-Input-File (vgl. Kapitel 10.3) einprogrammiert. Zusätzliche Angaben wie Druck, Temperatur oder Isotope müssen dort ebenfalls erscheinen. Schließlich ist noch die Eingabe eines Befehles nötig, der dafür sorgt, daß die Schwingungsfrequenzen berechnet werden, wenn *Gaussian 98* die Symmetrie des Moleküles optimiert hat.

Die Rechenmethoden wurden bereits im Kapitel 3.5 beschrieben. Neben dem Hartree-Fock-Verfahren (HF) werden auch Verfahren eingesetzt, die auf der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) oder auf der Störungstheorie 2. Ordnung von Møller und Plesset (MP2) beruhen. Als Basissatz kommt zum einen der minimale Basissatz STO-3G zur Anwendung (STO steht dabei für Slater-Type-Orbital.), bei dem die Basisfunktionen am meisten eingeschränkt sind. Hier werden die Orbitale durch eine Linearkombination von drei Gaußfunktionen dargestellt. Zum anderen werden die Basissätze 6-31G und 6-311G eingesetzt, bei denen die Elektronenbewegung weniger beschränkt ist. Sie ermöglichen eine bessere Annäherung der berechneten Orbitale an die exakten Molekülorbitale. Die Zahlenkombination bedeutet bei diesen Basissätzen, daß die inneren Schalen durch eine festgelegte Linearkombination von sechs primitiven Gaußfunktionen und die Valenzschalen durch einen inneren und einen äußeren Anteil von 3 + 1 bzw. 3 + 1 + 1 Gaußfunktionen beschrieben werden. Durch den Zusatz **, den man bei der Eingabe der beiden Basissätze 6-31G und 6-311G in *Gaussian 98* anhängt, kann eine noch bessere Optimierung der Orbitale erfolgen, da dadurch jedem Atom zwei Sätze von diffusen Valenzfunktionen und diverse Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden. Genauere Angaben über die einzelnen Basissätze und die Vorgehensweise bei der Simulation von Spektren mit *Gaussian 98* können der Literatur [88], [98] und [99] entnommen werden.

5 Anwendung der alten Meßzelle für temperaturprogrammierte Katalysatoruntersuchungen

Am Anfang der Dissertation stand die Optimierung der Aufnahmetechnik in der DRIFTS-Meßzelle mit einem Probenhalter (vgl. Kapitel 4.2.1) im Vordergrund. Hierbei ist es gelungen, Veränderungen an Katalysatoren während linearer Temperaturrampen zu beobachten. Aus solchen **temperaturprogrammierten DRIFTS-Untersuchungen** (genaue Versuchsbeschreibung und Spektrenauswertung vgl. Kapitel 8.11) erhält man, zumindest bei IR-spektroskopisch gut erfaßbaren Systemen wie Heteropolysäuren und deren Salzen wichtige Hinweise auf deren Temperaturverhalten (z. B. Wasserabgabe, Strukturumwandlung).

In einer Versuchsreihe, bei der unkalzinierte Heteropolysäuresalze der formalen Zusammensetzung $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit $0 \leq x \leq 4$ in Gegenwart von N_2 einer linearen Temperaturrampe zwischen 25 und 500 °C mit einer Heizrate von 5 °C / min ausgesetzt wurden, kann man den stabilisierenden Einfluß des Cäsiums nachweisen. In Analogie zu Thermowaagemessungen [100] beobachtet man bei der Untersuchung der Proben, die vom FHI Berlin präpariert wurden, bei $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ eine beginnende Zerstörung der Keggin-Struktur bei 460 °C. Erkennen kann man diese Strukturzerstörung einerseits an einem Verlust der typischen Heteropolysäurebanden und andererseits an dem Entstehen einer breiten Bande, die durch die Überlagerung der Schwingungen der dabei entstehenden Oxide zustande kommt. Zusätzlich beobachtet man gegen Ende der Temperaturrampe einen Druckanstieg in der DRIFTS-Zelle, der darauf schließen läßt, daß die beiden Katalysatoren zersetzt werden und die Zersetzungsprodukte die Glassinterfritte bzw. das Abgasröhrchen verstopfen. Bei dem Zerfall werden aus $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ sowohl P-V-Mo-Oxide als auch $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ gebildet, aus $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ nur P-V-Mo-Oxide, wie Berndt et al. [25] zeigen konnten. In DSC-Messungen dieser Autoren trat der Prozeß ebenfalls bei 460 °C auf. Weder bei $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ noch bei $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ lassen sich dagegen Hinweise auf eine Strukturumwandlung in dem untersuchten Temperaturbereich finden, so daß der die Struktur stabilisierende Einfluß des Cäsiums deutlich wird. Allerdings beobachtet man in Übereinstimmung mit Berndt et al. [25], daß es ein Optimum für den Cäsiumgehalt gibt, da $\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ wieder instabiler ist.

Beim Aufheizen der unkalzinierten Heteropolysäure und deren Cäsiumsalzen unter N_2 stellt man außerdem fest, daß sich alleine durch die Temperaturbehandlung V=O-Banden bei ca. 1036 cm^{-1} ausbilden (vgl. Tab. 5-1). Bei $Cs_2H_2PVMo_{11}O_{40}$ erfolgt die Ausbildung dieser Bande bei der niedrigsten Temperatur (225 °C). Sie kann VO^{2+} -Kationen zugeordnet werden [29], die mit steigender Temperatur vermehrt entstehen. Die V=O-Banden bilden sich (mit Ausnahme bei $H_4PVMo_{11}O_{40}$ und $Cs_4PVMo_{11}O_{40}$) bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ($< 300\text{ °C}$) aus, so daß bei der üblichen Reaktionstemperatur von 300 °C in der Regel VO^{2+} -Gruppen vorliegen. Neben den V=O-Banden werden auch V=O-Oberton- und Kombinationsschwingungsbanden gebildet. Die beiden von der BASF hergestellten Proben, die im Rahmen des Herstellprozesses bei 370 °C kalziniert wurden, zeigen aufgrund dieser Temperaturbehandlung bereits von Beginn der Temperaturrampe V=O-Banden.

Tab. 5-1 Temperaturen, bei denen V=O-Banden bei 1036 cm^{-1} ausgebildet werden.

$H_4PVMo_{11}O_{40}$	$CsH_3PVMo_{11}O_{40}$	$Cs_2H_2PVMo_{11}O_{40}$	$Cs_3HPVMo_{11}O_{40}$	$Cs_4PVMo_{11}O_{40}$
ab 375 °C	ab 250 °C	ab 225 °C	ab 250 °C	ab 380 °C

Um den Einfluß des Zusatzes eines Promotors auf die Stabilität von $Cs_2H_2PVMo_{11}O_{40}$ zu klären, wurden zwei von der BASF AG Ludwigshafen präparierte Katalysatoren bezüglich ihres Temperaturverhaltens analog den FHI-Proben untersucht. Diese Katalysatoren wurden bereits nach der Herstellung sechs Stunden bei 370 °C kalziniert, so daß keine starken Veränderungen auftreten sollten. Vergleicht man $Cs_2H_2PVMo_{11}O_{40}$ mit der gleichen Verbindung, der $CuSb_2O_6$ als Promotor zugesetzt ist, so zeigt sich, daß bei der Probe mit Promotor während einer Temperaturrampe unter N_2 bereits bei 400 °C eine Zerstörung der Keggin-Struktur beginnt. Das reine Heteropolysäuresalz ohne Promotor erfährt dagegen im untersuchten Temperaturbereich keine Strukturzerstörung. Auch die Abgabe von konstitutionellem Wasser, die nach [101] mit einer Reduktion des Heteropolysäuresalzes gleichzusetzen ist, erfolgt bei der dotierten Probe im Bereich von 370 bis 420 °C und damit bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei der undotierten Probe. Diese gibt ihr konstitutionelles Wasser erst oberhalb von 400 °C ab. Die Entfernung ist hier nach zehn Minuten bei 500 °C vollständig. Der $CuSb_2O_6$ -Zusatz verringert also die Stabilität des Katalysators, was zu einer kürzeren Standzeit führen kann. Ein Druckanstieg, wie er bei zwei vom FHI präparierten Proben auftrat (vgl. oben), kann hier nicht beobachtet werden. Dies weist darauf hin, daß die Änderungen schwächer ausgeprägt sind.

6 Anwendung der neuen Meßzelle auf ausgewählte Fragestellungen der heterogenen Katalyse

Im Rahmen der Optimierung der Aufnahmetechnik in der DRIFTS-Meßzelle mit einem Probenhalter konnte die Untersuchung von Katalysatoren während linearer Temperaturrampen realisiert werden (vgl. Kapitel 5). Die IR-Absorptionen der Gasphasenmoleküle und der hochsiedenden Nebenprodukte auf den Fenstern der Meßzelle verhinderten jedoch die In-situ-Detektion von Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche, da eine sichere Subtraktion der Absorptionen dieser Komponenten nicht gelang.

Um dennoch Adsorbate in Gegenwart von Reaktionsgasen nachweisen zu können, wurde daher ein neues Meßverfahren, respektive eine neue Meßzelle (vgl. Kapitel 4.2.2), entwickelt, für die Patentschutz beantragt ist. Mit dieser neuen DRIFTS-Zelle konnte die **Untersuchung von ausgewählten Fragestellungen aus dem Bereich der Partialoxidationen in Anwesenheit von Reaktionsgasen** erfolgen. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Identifizierung von Adsorbaten auf Katalysatoroberflächen (vgl. Kapitel 6.1) und die Unterschiede zwischen den Katalysatoren (vgl. Kapitel 6.2) während heterogen katalysierten Partialoxidationen gelegt. Des weiteren können durch eine Kombination mit BET-Oberflächenmessungen spezifische Adsorbatmengen ermittelt werden (vgl. Kapitel 6.3). Aus dem Anstieg der Basislinie lassen sich wertvolle Informationen über den Reduktionsgrad des Katalysators gewinnen (vgl. Kapitel 6.4). Die Kopplung der DRIFTS-Zelle mit einem Differentialkreislaufreaktor ermöglicht einen „Blick in den Reaktor“ (vgl. Kapitel 6.5). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden dargestellt. Die genaue Versuchsbeschreibung sowie die Auswertung der Spektren sind im Kapitel 8 dokumentiert. Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die neu entwickelte DRIFTS-Zelle eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten sowohl für den rein wissenschaftlich orientierten als auch für den in der Industrieforschung tätigen Katalytiker bietet und somit einen wichtigen Beitrag zu einem rationalen Katalysatordesign liefert.

Nicht verschwiegen werden sollten die im Kapitel 6.6 dargestellten Grenzen der In-situ-Spektroskopie, die generell bei heterogen katalysierten Reaktionen auftreten. Zur eindeutigen Klärung von Adsorbatspezies und Reaktionsmechanismen muß auch die Simulation von IR-Spektren weiter vorangetrieben werden. Einige Simulationen mit *Gaussian 98* sind im Kapitel 6.1.4 beschrieben.

6.1 Ermittlung von Adsorbatstrukturen an oxidischen Katalysatoren

Während heterogen katalysierten Partialoxidationen treten verschiedene Zwischenstufen an den Katalysatoroberflächen auf. Für die Acroleinoxidation wurden einige dieser Adsorbate mittels IR-Spektroskopie an freitragenden Preßlingen nachgewiesen (vgl. Kapitel 3.4.2). Um die Anwendbarkeit der neu entwickelten DRIFTS-Zelle auf solche Fragestellungen zu prüfen, wurde die Adsorption von Acrolein zum einen auf einem Modellkatalysator für das in der technischen Acrylsäuresynthese verwendete Mischoxid ($\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$) untersucht. Zum anderen erfolgten die analogen Versuche an einem Heteropolysäuresalz ($\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$), das als Modellkatalysator für den in der technischen Methacrylsäuresynthese eingesetzten diente. Danach wurde die in der Literatur noch nicht so ausführlich beschriebene Methacroleinoxidation an den gleichen Katalysatoren unter der Fragestellung betrachtet, in wie weit zur Acroleinoxidation vergleichbare Oberflächenadsorbate auftreten. Dies ist sowohl von wissenschaftlichem als auch technischem Interesse, da bisher nicht eindeutig bekannt ist, warum bei der Methacrolein-Umsetzung an dem Mischoxid deutlich schlechtere Ausbeuten an Methacrylsäure erreicht werden als bei der analogen Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure (vgl. Kapitel 2), obwohl sich die beiden Moleküle formal nur um eine Methylgruppe unterscheiden. Um die Adsorbatstrukturen zu klären und daraus Hinweise auf die Unterschiede zwischen diesen Partialoxidationen zu finden, wurde neben den beiden ungesättigten Aldehyden auch die Adsorption der Zielprodukte der Selektivoxidation (Acryl- und Methacrylsäure) und der Nebenprodukte Aceton und Essigsäure untersucht. Schließlich erfolgte eine Behandlung der Katalysatoren mit Isobutyraldehyd und Isobuttersäure, um zu klären, ob die formal gegenüber Methacrolein bzw. Methacrylsäure fehlende Doppelbindung einen Einfluß auf die Adsorption hat.

Im Rahmen dieser Untersuchungen bildete sich auf beiden Katalysatoren **bei allen oben beschriebenen Sondenmolekülen als erste Zwischenstufe** eine Spezies, bei der die **Adsorption über den Sauerstoff der Carbonylgruppe**, vermutlich **an koordinativ ungesättigten Metallkationen des Katalysators (Lewis-Säurezentren)**, erfolgt (vgl. Kapitel 3.4.2). Es handelt sich dabei um **relativ locker gebundene Adsorbate**, die in der Regel nur in Anwesenheit von Reaktionsgas beobachtet werden können. Nach dem Umstellen auf Spülgas (N_2) sind die Banden, die diesen Adsorbaten zugeordnet werden, verschwunden. Darüber hinaus sind diese Spezies nur bei niedrigen Temperaturen zu

identifizieren. Bei dem Versuch mit Acrolein an dem Heteropolysäurekatalysator (vgl. Kapitel 8.3.2) kann dieses Adsorbat z. B. nur bis 150 °C nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß es sich um locker gebundene Oberflächenformen handelt, die bei höheren Temperaturen in kleineren Konzentrationen vorliegen und daher nicht detektierbar sind.

Bei den Versuchen mit gegenüber der Reaktionstemperatur (300 °C) abgesenkter Temperatur (≤ 200 °C) kann an beiden Katalysatoren eindeutig nachgewiesen werden, daß die **Adsorption der Säuren hauptsächlich über Oberflächencarboxylate** erfolgt. Mit steigender Temperatur verlieren diese Banden an Intensität.

6.1.1 Adsorbate von Acrolein und Methacrolein

Acrolein bei gegenüber der Reaktionstemperatur (300 °C) abgesenkter Temperatur

Nach Andrushkevich et al. [73] lassen sich bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Adsorbatformen des Acroleins nachweisen. Im Rahmen der Untersuchungen am **hochoxidierten Heteropolysäuresalz** (vgl. Kapitel 8.6.2) **und Mischoxid** (vgl. Kapitel 8.7.2) bei 100 °C beobachtet man sogar bei einer Temperatur je nach dem über den Katalysator strömenden Gas unterschiedliche Adsorbate (vgl. Abb. 6-1 und Tab. 6-1). **In Gegenwart von Reaktionsgas liegt koordinativ gebundenes Acrolein** vor. Durch das **Umschalten auf N₂** verschwindet dieses über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe an die Oberfläche gebundene Adsorbat. Zwei neue Banden entstehen, die zwei verschiedenen Oberflächenspezies angehören, nämlich einem **carbonylisch gebundenen und einem über Wasserstoffbrücken gebundenen Acrolein**. Ob diese bereits unter Reaktionsgas vorlagen, ist nicht sicher, da sie sehr nahe an den Banden des gasförmigen Acroleins liegen, was die Detektion erschwert.

Am **reduzierten Mischoxidkatalysator** (vgl. Kapitel 8.5.2) kann bei 150 °C exakt die gleiche Beobachtung gemacht werden. Hier läßt sich **zusätzlich sowohl unter Acrolein als auch unter N₂ ein Oberflächenacrylat** nachweisen. Bei den Versuchen an den hochoxidierten Katalysatoren tritt ein solches Acrylat nur am Mischoxid relativ deutlich auf. Am Heteropolysäuresalz ist es dagegen nur sehr schwach zu erkennen.

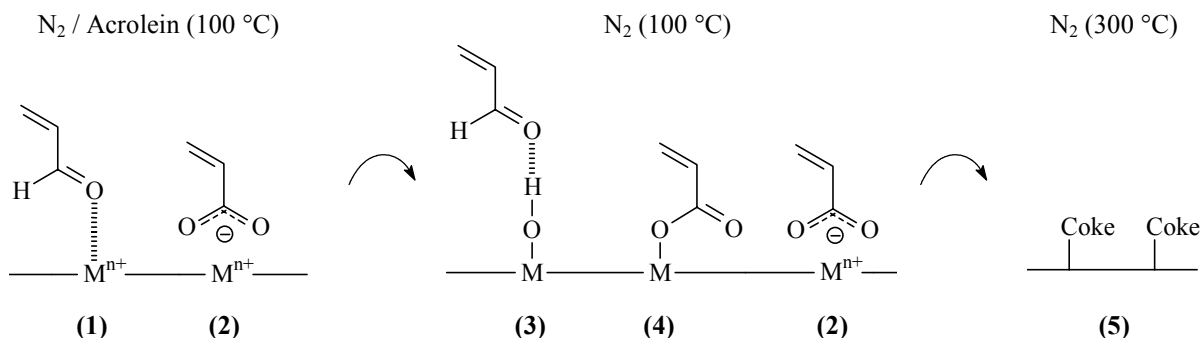


Abb. 6-1 Oberflächenspezies des Acroleins bei verschiedenen Gasatmosphären und Temperaturen:

- (1): koordinativ gebundenes Acrolein
- (2): Oberflächenacrylat (am Heteropolysäuresalz nur schwach ausgebildet)
- (3): über Wasserstoffbrücken gebundenes Acrolein
- (4): carbonylisch gebundenes Acrolein
- (5): Coke-Deposit.

Da koordinativ an Metallkationen gebundene Spezies bei der Behandlung mit Acrolein sowohl am Mischoxid als auch am Heteropolysäuresalz auftreten, kann der von Serwicka et al. [69] für die **Acroleinoxidation an Heteropolysäuren** vorgeschlagene Mechanismus, nach dem die Ausbildung der ersten Zwischenstufe durch einen Angriff an verbrückten Sauerstoffatomen erfolgt (vgl. Abb. 3-28 auf Seite 49), zumindest nicht ausschließlich vorliegen. Ein Teil des Acroleins muß auch **nach dem von Andrushkevich et al. [73] für Mischoxide postulierten Mechanismus** (vgl. Abb. 3-27 auf Seite 48) reagieren.

Methacrolein bei gegenüber der Reaktionstemperatur (300 °C) abgesenkter Temperatur

Ähnlich wie bei Acrolein beobachtet man auch bei der **Adsorption von Methacrolein an beiden hochoxidierten Katalysatoren** (vgl. Kapitel 8.6.1 und 8.7.1) bei 100 °C die Ausbildung von **Methacrylatbanden**. Dies bedeutet, daß Methacrolein, genau wie Acrolein, bereits bei niedrigen Temperaturen aktiviert und zu dem Zielprodukt der Selektivoxidation umgesetzt wird. Die C=O-Bande eines bei beiden Katalysatoren vorliegenden relativ locker über den Sauerstoff der C=O-Gruppe gebundenen Adsorbates (koordinativ oder über Wasserstoffbrücken) ist am Mischoxid nach dem Umschalten auf N₂ nach wie vor vorhanden (vgl. Abb. 6-2). Im Gegensatz zu dem Heteropolysäuresalz, wo dieses Adsorbat unter N₂ verschwunden ist, muß es also auf dem Mischoxidkatalysator fester gebunden sein. Dies spricht unter Berücksichtigung der Zuordnungen bei Acrolein dafür, daß auf dem Heteropolysäuresalz das koordinativ gebundene und

auf dem Mischoxid das über Wasserstoffbrücken gebundene Methacrolein zu favorisieren ist. Am reduzierten Mischoxidkatalysator (vgl. Kapitel 8.5.1) lassen sich bei 150 °C die gleichen Spezies finden wie an den oxidierten Katalysatoren. Allerdings verschwindet hier, wie bei dem hochoxidierten Heteropolysäuresalz, die locker gebundene Spezies beim Umschalten auf N₂.

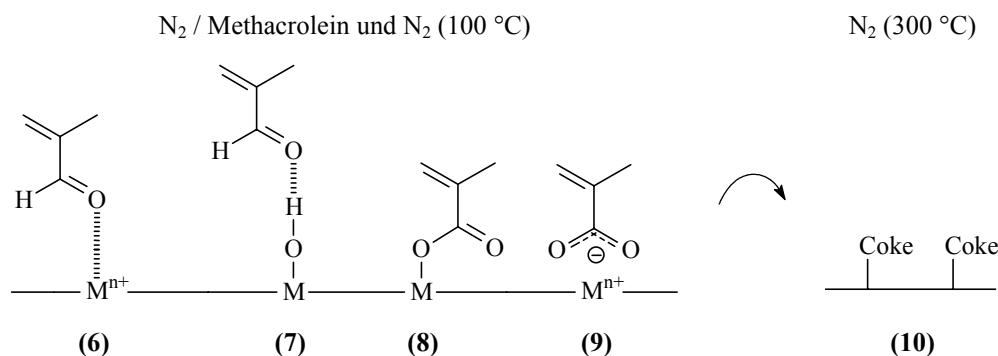
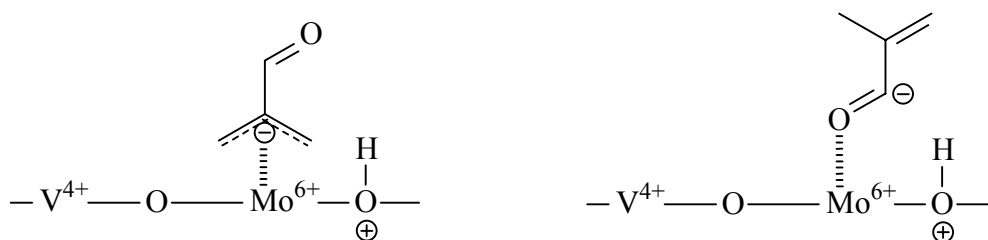


Abb. 6-2 Oberflächenspezies des Methacroleins bei verschiedenen Gasatmosphären und Temperaturen:

- (6): koordinativ gebundenes Methacrolein
- (7): über Wasserstoffbrücken gebundenes Methacrolein
- (8): carbonylisch gebundenes Methacrolein
- (9): Oberflächenmethacrylat
- (10): Coke-Deposite

Auf dem Heteropolysäuresalz und dem vorreduzierten Mischoxid fehlen unter N₂ bei 100 °C die Spezies (6) bzw. (7).

Böhling [13] postulierte bei der Methacroleinadsorption allylische Anionenspezies (vgl. Abb. 6-3). Gleichzeitig machte er diese Spezies für das unselektivere Verhalten der Partialoxidation des Methacroleins gegenüber der Oxidation des Acroleins verantwortlich. Mit den hier vorgestellten Untersuchungen kann man diese Theorie nicht stützen. Es treten an beiden Katalysatoren sowohl mit Methacrolein als auch mit Methacrylsäure unter O₂ / H₂O-Zusatz bis zu 250 °C Banden auf, die zu einer antisymmetrischen CH₃-Schwingung gehören. Bei einer Temperatur von 300 °C lassen sich, wie am Ende dieses Kapitels dargestellt, keine Zwischenstufen der Selektivoxidation finden. In den Versuchen, bei denen ausschließlich das Sondenmolekül am reduzierten oder oxidierten Katalysator adsorbiert wurde, treten diese Banden ebenfalls in Erscheinung. Somit sollte **sowohl bei Methacrolein als auch bei Methacrylsäure eine Adsorption unter Erhalt der Methylgruppe erfolgen. Eine H-Abstraktion an dieser CH₃-Gruppe, die zu einer allylischen Spezies führen würde, ist daher unwahrscheinlich.**

**Abb. 6-3** Verschiedene Oberflächenspezies von Methacrolein:

Links: von Böhling [13] postulierte allylische Zwischenstufe,

rechts: eine der zu Acrolein analogen Zwischenstufe (vgl. auch Abb. 3-27).

Tab. 6-1 Bandenlagen der C=O-Schwingungen bei den Versuchsreihen am oxidierten oder reduzierten Katalysator. Die Ziffern in Klammern beziehen sich auf die Oberflächenspezies in der Abb. 6-1 und Abb. 6-2.

C=O-Bande in cm ⁻¹ Acroleinversuch	C=O-Bande in cm ⁻¹ Methacroleinversuch	Temperatur in °C	Gase, die über den Katalysator strömen
Hochoxidiertes Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ (Kapitel 8.6.1 und 8.6.2)			
1695 (1)	1735 (8) / 1700 (6) bzw. (7)	100	Aldehyd
1722 (4) / 1703 (3)	1731 (8)	100	N ₂
1777 (5)	1780 (10)	300	N ₂
1785 (5) / 1742 (5)	1786 (10)	300	N ₂ / O ₂
Hochoxidiertes Mo₉V₃W_{1,2}O_x (Kapitel 8.7.1 und 8.7.2)			
1692 (1)	1732 (8) / 1695 (6) bzw. (7)	100	Aldehyd
1727 (4) / 1699 (3)	1731 (8) / 1688 (6) bzw. (7)	100	N ₂
1781 (5) / 1718 (5)	--	300	N ₂
1792 (5)	1792 (10)	300	N ₂ / O ₂
Vorreduziertes Mo₉V₃W_{1,2}O_x (Kapitel 8.5.1 und 8.5.2)			
1666 (1)	1667 (6) bzw. (7)	150	Aldehyd
1716 (4) / 1697 (3)	--	150	N ₂
1713 (5)	--	300	N ₂
1793 (5)	--	300	N ₂ / O ₂
1731 und 1711	1727 und 1716	Gasförmiger Aldehyd	
1781 und 1768	1764	Gasförmige Säure	

Vergleich Acrolein und Methacrolein bei abgesenkter Temperatur

Wenn man die Adsorbate und insbesondere die Bandenlagen der C=O-Schwingungen vergleicht, die bei den Versuchen mit Acrolein und Methacrolein auftreten, so stellt man fest, daß sowohl bei der Acrolein- als auch bei der Methacroleinadsorption vergleichbare Banden im C=O-Schwingungsbereich auftreten (vgl. Tab. 6-1 und Tab. 8-5). Man kann daher postulieren, daß während der **Umsetzung des Methacroleins analoge Adsorbate** auftreten, **wie sie für Acrolein** in der Tab. 3-1 oder der Abb. 3-27 bzw. der Abb. 3-28 auf Seite 46 ff. vorgeschlagen werden. Auch Petzoldt [8] hat aus der Tatsache, daß die Umsetzungen von Acrolein und Methacrolein mit den selben Reaktionsordnungen im kinetischen Modell beschrieben werden können, geschlossen, daß der Reaktionsmechanismus der selektiven Oxidation zur entsprechenden ungesättigten Carbonsäure für beide Reaktionen gleich ist.

Acrolein und Methacrolein bei Reaktionstemperatur (300 °C)

Betrachtet man die Adsorbatbanden bei den Versuchen bei 300 °C (vgl. Kapitel 8.1 und 8.2), so weichen sie teilweise recht deutlich von denen mit abgesenkter Temperatur ab. Es stellt sich daher die Frage, ob sie von selektiven Zwischenstufen oder strukturell undefinierten Depositen auf der Katalysatoroberfläche verursacht werden. Aufgrund der im folgenden aufgeführten Beobachtungen sollte es sich um letztere, die auch als **Coke-Ablagerungen** bezeichnet werden, handeln:

- Unabhängig von dem eingesetzten Eduktmolekül entstehen Banden bei gleichen $\tilde{\nu}$. Es handelt sich hierbei um recht scharfe C=O-Schwingungsbanden bei ca. 1780 und 1745 cm^{-1} , oftmals begleitet von einer Schulter bei ca. 1850 cm^{-1} . Bei letzterer käme nach [93] eine Zuordnung zu C=O-Schwingungen anhydridischer Verbindungen in Frage. Alternativ könnte es sich auch um die C=C-Schwingung in Allenen handeln. Im C=C-Valenzschwingungs- und OH-Deformationsschwingungsbereich treten bei ca. 1600 cm^{-1} breite Banden auf. Southward et al. [64] konnten ebenfalls Coke-Banden im Bereich von 1640 bis 1545 cm^{-1} (vgl. Kapitel 3.4.1) nachweisen.
- In den Versuchen, bei denen die Katalysatoren bei niedrigerer Temperatur mit Sondenmolekülen belegt und anschließend auf 300 °C aufgeheizt wurden (vgl. Kapitel 8.5, 8.6 und 8.7), entstehen die gleichen Banden.
- Diese Banden sind in den meisten Fällen sehr stabil und lassen sich auch nach über einer Stunde in Anwesenheit von 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 bei 300 °C nicht vollständig abbrennen.

- Letztendlich ist auch die Tatsache, daß sie bei einer Behandlung mit $^{18}\text{O}_2$ keine Bandenverschiebung erfahren, zumindest für die vermeintlichen C=O-Banden, ein Indiz dafür, daß sie fest an dem Katalysator haften und nicht ständig regeneriert werden (vgl. Kapitel 8.8).

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde auch das Verhalten der übrigen eingangs des Kapitels 6.1 erwähnten Sondenmoleküle überprüft. Bis auf den Fall der Versuche mit $^{18}\text{O}_2$, die nur bei Acrolein und Methacrolein durchgeführt wurden, konnten dabei die oben getroffenen Aussagen bestätigt werden. Die Adsorbate, die für die Partialoxidationen verantwortlich sind, lassen sich daher bei 300 °C in Anwesenheit von Reaktionsgasen (in situ) nicht detektieren. Um diese Zwischenstufen spektroskopisch zu erfassen, muß man auf Versuche bei niedrigeren Temperaturen ausweichen.

6.1.2 Adsorbate von Acryl- und Methacrylsäure

Bei den Versuchen an beiden hochoxidierten Katalysatoren erfolgt bei 100 °C die **Adsorption der Säuren über Oberflächencarboxylate** (vgl. Abb. 6-4 und Abb. 6-5). Mit steigender Temperatur verlieren diese Banden an Intensität. In Anwesenheit der gasförmigen Säuren treten außerdem koordinativ gebundene Spezies auf. Neben diesen Gemeinsamkeiten lassen sich aber auch Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren finden:

Am **hochoxidierten Mischoxidkatalysator** kann man während der Inertgasspülung bei 100 °C über Wasserstoffbrücken gebundene Adsorbate detektieren, die auf dem Heteropolysäuresalz nicht vorliegen. Zusätzlich beobachtet man an dem Mischoxid (vgl. Kapitel 8.7) ein Phänomen, das in dieser Form bei keinem anderen Versuch auftritt (Ausnahme: analoger Versuch mit Isobuttersäure). Wird der mit einer der untersuchten Säuren belegte Katalysator aufgeheizt, findet bei 300 °C eine CO_2 -Produktion statt, die durch die **Verbrennung der Adsorbate** hervorgerufen wird. Da kein O_2 in der Gasphase anwesend ist, muß der benötigte Sauerstoff vom Katalysator oder den Adsorbaten geliefert werden. Die von **Acryl- oder Methacrylsäure** gebildeten Coke-Ablagerungen können also auf dem Mischoxidkatalysator im Gegensatz zu dem Heteropolysäuresalz zumindest teilweise abgebrannt werden (vgl. Abb. 6-4 und Abb. 6-5).

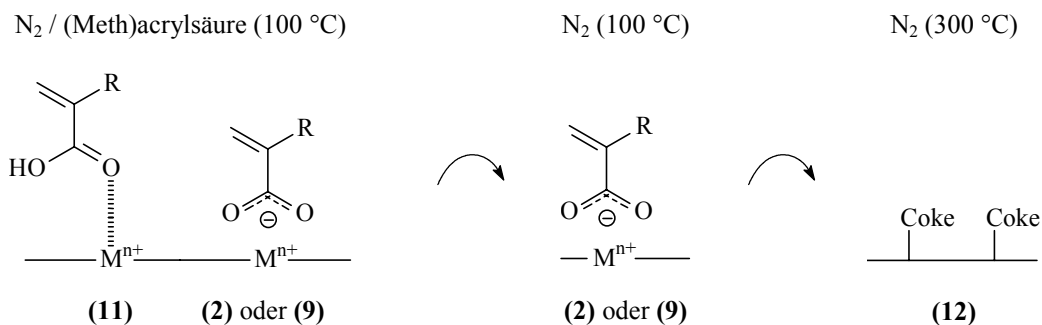


Abb. 6-4 Oberflächenspezies von Acryl- (R = H) und Methacrylsäure (R = CH₃) bei verschiedenen Gasatmosphären und Temperaturen auf Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀:

(11): koordinativ gebundene Säure

(2) oder (9): Oberflächen(meth)acrylat

(12): Coke-Deposite.

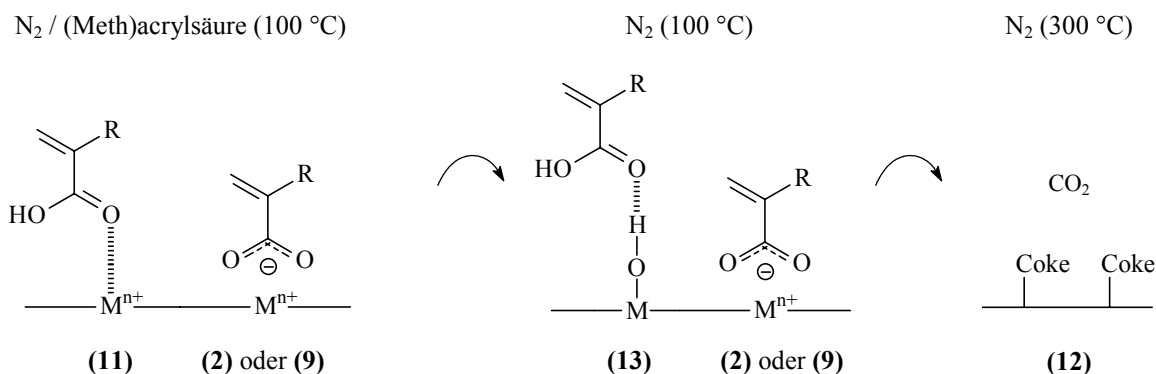


Abb. 6-5 Oberflächenspezies von Acryl- (R = H) und Methacrylsäure (R = CH₃) bei verschiedenen Gasatmosphären und Temperaturen auf Mo₉V₃W_{1,2}O_x:

(11): koordinativ gebundene Säure

(2) oder (9): Oberflächen(meth)acrylat

(13): über Wasserstoffbrücken gebundene Säure

(12): Coke-Deposite.

Ein deutlicher Unterschied zwischen Acryl- und Methacrylsäure wird an einem mit H₂ vorreduzierten Mischoxidkatalysator (vgl. Kapitel 8.5) gefunden. Hiermit lassen sich die Ergebnisse der Differentialkreislaufreaktormessungen von Petzoldt [8] erklären, wo für die Oxidation der Methacrylsäure eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als für die Acrylsäure gefunden und eine stärkere Adsorption der Methacrylsäure postuliert wird. In der Tat stellt man beim Aufheizen der Methacrylsäureadsorbate von 200 auf 300 °C im Gegensatz zu dem analogen Versuch mit Acrylsäure fest, daß die symmetrische Methacrylatbande erhalten bleibt. Dies zeigt, daß das **Methacrylat fester an die Oberfläche gebunden ist als das Acrylat**, wodurch die **Folgeoxidation der Methacryl-**

säure gegenüber der Acrylsäure begünstigt wird. Dies steht ebenfalls in Einklang mit den Sorptionsuntersuchungen von Böhnke [102], der eine festere Adsorption der Methacrylsäure findet.

6.1.3 Adsorption von Isobutyraldehyd und Isobuttersäure

Wie in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben, lassen sich aus Isobutyraldehyd bzw. Isobuttersäure durch oxidative Dehydrierung Methacrolein bzw. Methacrylsäure herstellen. Hierzu werden in der Regel Heteropolysäuresalze als Katalysatoren eingesetzt. $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ wurden daher mit Isobutyraldehyd und Isobuttersäure behandelt, um ihren Einsatz für diese Reaktionen zu testen. Es stellte sich heraus, daß beide Katalysatoren die Oxidehydrierung bereits bei milden Temperaturen katalysieren. Dies ist insbesondere bei dem Mischoxidkatalysator von Interesse, da dieser eine höhere Langzeitstabilität als das Heteropolysäuresalz aufweist und somit als alternativer Katalysator für solche Reaktionen eingesetzt werden könnte.

Am **vorreduzierten Mischoxidkatalysator** (vgl. Kapitel 8.5.7) kann man zeigen, daß die **Oxidehydrierung von Isobutyraldehyd zu Methacrolein bereits bei 150 °C nahezu quantitativ** verläuft. Zum einen liegen die Adsorbatbanden bei vergleichbaren $\tilde{\nu}$ wie die Adsorbatbanden des Methacroleins. Zum anderen stimmen auch die restlichen Beobachtungen im Rahmen dieses Versuches mit denen des Methacroleinversuches weitgehend überein. Am hochoxydierten Heteropolysäuresalz (vgl. Kapitel 8.6.5) lassen sich bei 100 °C ebenfalls Hinweise auf eine Oxidehydrierung finden. Allerdings liegt hier nicht das gleiche Spektrum vor, wie bei dem entsprechenden Versuch mit Methacrolein, so daß die Oxidehydrierung bei dieser Temperatur und diesem Katalysator nicht quantitativ verläuft. Insbesondere die Methacrylatbanden treten hier nicht so deutlich in Erscheinung. Davon abgesehen, weisen die beiden Spektren aber eine sehr große Ähnlichkeit auf. Am hochoxydierten Mischoxid bei 100 °C (vgl. Kapitel 8.7) sind sich das Spektrum unter Methacrolein und Isobutyraldehyd wieder sehr ähnlich. Die Carboxylatbanden, die auf dem Heteropolysäuresalz bei der Behandlung mit Isobutyraldehyd nur schwach auftraten, sind hier gut sichtbar. Deshalb kann man davon ausgehen, daß neben der oxidativen Dehydrierung, die zu Methacrolein führt, **auf dem Mischoxidkatalysator auch gleich eine Weiterreaktion zur Methacrylsäure** abläuft.

6.1.4 Simulation von IR-Spektren mit *Gaussian 98*

Wie bereits in der Abb. 4-21 im Kapitel 4.7 dargestellt, sind zum vollständigen Verständnis der experimentell gefundenen Bandenlagen der Adsorbate und zur eindeutigen Interpretation der IR-Spektren theoretische Modellierungen derselben unumgänglich. Im Rahmen der Dissertation wurden daher mit dem Programm *Gaussian 98*, das im Hochschulrechenzentrum zur Verfügung steht, IR-Spektren simuliert. Hierbei stellte sich heraus, daß die IR-Bandenlagen der Gasphasenmoleküle sehr gut berechnet werden können. Auch die Auswirkung eines ^{18}O -Einbaues auf die IR-Spektren von Acrolein und Methacrolein sowie der korrespondierenden Säuren kann ermittelt werden. Um den Einfluß der Adsorption an einem Katalysator auf ein organisches Molekül zu untersuchen, wurden diverse Rechnungen durchgeführt, bei denen der Katalysator durch verschiedene Modelle ersetzt wurde. Exemplarisch sind in der Abb. 6-6 zwei Anordnungen dargestellt, die in *Gaussian 98* eingegeben wurden, um die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und organischem Sondenmolekül und insbesondere die Auswirkung auf die IR-Spektren, zu berechnen. Weder die Verwendung des LanL2MB-Basissatzes für alle Atome, noch die Verwendung des LanL2MB-Basissatzes für das Metallatom (V oder Mo) und des 6-31G-Basissatzes für die anderen Atome, führte zu einem sinnvollen Ergebnis.

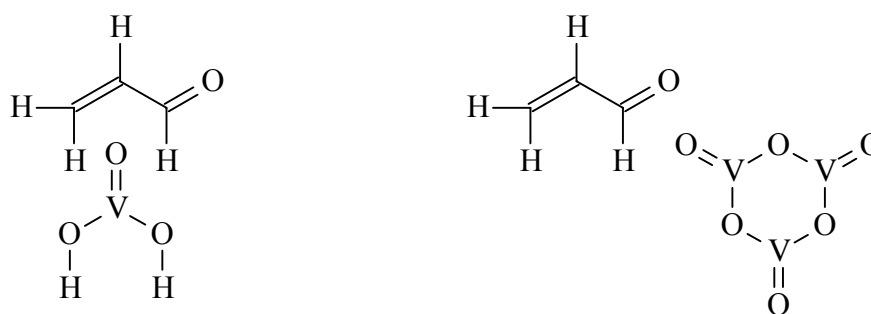


Abb. 6-6 Zwei Beispiele, mit denen versucht wurde, eine Wechselwirkung zwischen organischem Sondenmolekül und Katalysator zu beschreiben.

Die Berechnungen der IR-Bandenlagen von gasförmigem Acrolein und Methacrolein wurden für 300 °C durchgeführt. Sie liefern je nach dem verwendeten Basissatz und den verschiedenen Rechenmethoden Ergebnisse verschiedenster Güte (vgl. Tab. 6-2 und Tab. 6-3). Als Maß dient die berechnete Bandenlage der C=O-Schwingungen, die mit

den experimentellen Werten verglichen wird. Experimentell findet man bei einer Temperatur von 300 °C für Acrolein C=O-Banden bei 1731 und 1711 cm⁻¹ und für Methacrolein bei 1727 und 1717 cm⁻¹. Der Zeitaufwand zwischen den verschiedenen Rechenmethoden und Basissätzen variiert zwischen einigen Minuten bis hin zu mehreren Tagen. Nähere Angaben zu den Rechenmethoden und den Basissätzen können den Kapiteln 3.5 und 4.7 entnommen werden. Es stellt sich heraus, daß nicht immer die beste Methode und der aufwendigste Basissatz die besten Ergebnisse liefern. Auch hängt die Güte des Ergebnisses offenbar von dem zu berechnenden Molekül ab, da sich Unterschiede zwischen Acrolein und Methacrolein ergeben. Anzumerken ist noch, daß bei der Ermittlung von Schwingungsfrequenzen systematische Rechenfehler der einzelnen Rechenmethoden bekannt sind. Deshalb müssen die berechneten Werte alle mit einem Ausgabefaktor multipliziert werden, der aus der Literatur [88] entnommen werden kann.

Tab. 6-2 Mit *Gaussian 98* berechnete, mit dem Ausgabefaktor korrigierte Bandenlängen der C=O-Schwingung von Acrolein bei 300 °C und 1 atm, alle Angaben in cm⁻¹.

Methode \ Basissatz	HF	B3LYP	MP2
STO-3G	1795	1735	1687
6-31G	1704	1652	1584
6-31G**	1646	1733	1669
6-311G	1685	1628	1571
6-311G**	1776	1715	1658
Experimentelle Werte über KBr		1731 und 1711	

Bei Acrolein lassen sich gute Ergebnisse durch die Kombination von HF und 6-31G, B3LYP und STO-3G sowie B3LYP und 6-311G** erhalten. Die Simulation der C=O-Schwingung im Methacrolein liefert für B3LYP und 6-31G**, B3LYP und 6-311G** sowie MP2 und STO-3G Werte, die den experimentellen sehr nahe kommen. Man sieht, daß sich bei Methacrolein bereits keine guten Ergebnisse mehr mit der Hartree-Fock-Methode erzielen lassen. Hier muß man bereits bessere Methoden anwenden. Allerdings erkennt man auch, daß nicht immer die vermeintlich bessere Methode mit den aufwendigeren Basissätzen zu genaueren Ergebnissen führt. So kann mit der MP2-Methode lediglich im Falle des Methacroleins, interessanterweise mit dem einfachsten Basissatz,

ein Ergebnis erhalten werden, das dem experimentellen nahe kommt. Wenn man bedenkt, daß für die wachsende Kompliziertheit der verwendeten Rechenmethode und des Basissatzes ein Vielfaches der Rechenzeit gegenüber den anderen Fällen aufgewendet werden muß, zeigt sich, daß es sich durchaus lohnt, verschiedene Methoden auszuprobieren, bevor man weitergehende Rechnungen durchführt. Interessant ist auch, daß die besten Übereinstimmungen mit dem Experiment je nach berechnetem Molekül bei anderen Methoden und Basissätzen zu finden sind. Lediglich die Kombination von B3LYP und 6-311G** führt in beiden Fällen zu recht guten Ergebnissen. Daß mit Dichtefunktionalmethoden teilweise bessere Ergebnisse erhalten werden als mit den sehr aufwendigen MP2-Rechnungen ist auch für andere Systeme bekannt [103].

Tab. 6-3 Mit *Gaussian 98* berechnete, mit dem Ausgabefaktor korrigierte Bandenlagen der C=O-Schwingung von Methacrolein bei 300 °C und 1 atm, alle Angaben in cm^{-1} .

Methode \ Basissatz	HF	B3LYP	MP2
STO-3G	1624	1692	1708
6-31G	1696	1666	1593
6-31G**	1657	1740	1669
6-311G	1675	1646	1576
6-311G**	1775	1724	1660
Experimentelle Werte über KBr		1727 und 1717	

Aufgrund einer Abwägung des Rechenaufwandes und der Güte der erhaltenen Ergebnisse erfolgt die Berechnung des Einflusses des ^{18}O -Einbaues auf die Bandenlage der C=O-Schwingung bei Acrolein, Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure einerseits mit der Hartree-Fock-Methode und dem Basissatz 6-31G und andererseits mit der auf der Dichtefunktionaltheorie beruhenden B3LYP-Methode und dem Basissatz 6-311G** (vgl. Tab. 6-4, Tab. 6-5 und Tab. 6-6). Hierbei stellt sich heraus, daß im Fall der Aldehyde durch den Einbau von ^{18}O eine Verschiebung um $16 - 34 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten ist. Bei den Säuren findet praktisch keine Verschiebung statt, wenn in die OH-Gruppe ein ^{18}O -Atom eingebaut wird. Der Austausch des Sauerstoffatoms der C=O-Gruppe bewirkt dagegen wieder eine Verschiebung um $17 - 33 \text{ cm}^{-1}$.

Tab. 6-4 Mit *Gaussian 98* berechnete, mit dem Ausgabefaktor korrigierte Bandenlängen der C=O-Schwingung von Acrolein und Methacrolein mit und ohne ^{18}O bei 300 °C und 1 atm, alle Angaben in cm^{-1} .

Rechenmethode / Basissatz	Acrolein		Methacrolein	
	^{16}O	^{18}O	^{16}O	^{18}O
HF / 6-31G	1704	1687	1696	1680
B3LYP / 6-311G**	1715	1681	1719	1695
Experiment	1731 und 1711	---	1727 und 1717	---

Tab. 6-5 Mit *Gaussian 98* berechnete, mit dem Ausgabefaktor korrigierte Bandenlängen der C=O-Schwingung von Acrylsäure mit und ohne ^{18}O bei 300 °C und 1 atm, alle Angaben in cm^{-1} .

Rechenmethode / Basissatz	$^{16}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{16}\text{OH}$	$^{16}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{18}\text{OH}$	$^{18}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{16}\text{OH}$	$^{18}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{18}\text{OH}$
HF / 6-31G	1719	1718	1702	1701
B3LYP / 6-311G**	1739	1738	1710	1710
Experiment	1780 und 1763	---	---	---

Tab. 6-6 Mit *Gaussian 98* berechnete, mit dem Ausgabefaktor korrigierte Bandenlängen der C=O-Schwingung von Methacrylsäure mit und ohne ^{18}O bei 300 °C und 1 atm, alle Angaben in cm^{-1} .

Rechenmethode / Basissatz	$^{16}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{16}\text{OH}$	$^{16}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{18}\text{OH}$	$^{18}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{16}\text{OH}$	$^{18}\text{O}=\text{C}(=\text{R})^{18}\text{OH}$
HF / 6-31G	1728	1728	1707	1706
B3LYP / 6-311G**	1753	1753	1721	1720
Experiment	1761	---	---	---

6.2 Untersuchung von Oberflächeneffekten an oxidischen Katalysatoren

6.2.1 Unabhängig vom Reaktionsgas zu beobachtende Effekte

Zwischen den beiden hauptsächlich untersuchten Katalysatoren $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ erkennt man deutliche **Unterschiede im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich**. Während das Heteropolysäuresalz definierte Banden mit aus der Literatur bekannten Zuordnungen zu bestimmten Metall-Sauerstoff-Schwingungen aufweist, liegt bei dem Mischoxid ein Bandenagglomerat vor, das keine exakte Zuordnung von Banden zu bestimmten Metall-Sauerstoff-Schwingungen erlaubt (vgl. Abb. 6-7 und Kapitel 3.2.4). Zusätzlich zeigt sich zwischen diesen beiden Katalysatortypen bei den In-situ-Untersuchungen ein **Unterschied in den Adsorbatmengen**, die sich detektieren lassen. An dem Heteropolysäuresalz treten bei 300 °C in der Regel intensivere Adsorbatbanden auf als am Mischoxid. Bei dieser Aussage muß man allerdings berücksichtigen, daß diese „Adsorbatbanden“ von Coke-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen werden (vgl. Kapitel 6.1.1).

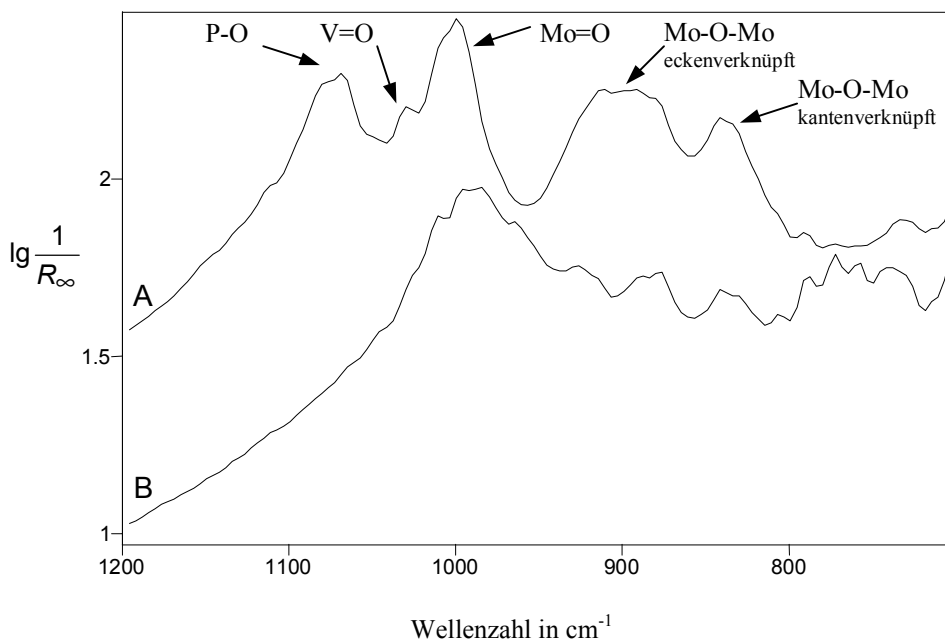


Abb. 6-7 A: Spektrum von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei 300 °C unter N_2 / O_2 .

B: Spektrum von $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bei 300 °C unter N_2 / O_2 .

Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im Bereich der **Metall-Sauerstoff-Schwingungen** beobachtet man beim **Heteropolysäuresalz** in der Regel in Anwesenheit einer reaktiven Gasatmosphäre Intensitätsverluste im Bereich der **P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Banden**, die auf eine Beteiligung dieser Gruppen an der Katalyse schließen lassen. Der Verlust von P-O-Gruppen ist hierbei nicht so zu verstehen, daß wirklich der Sauerstoff entfernt wird. Vielmehr handelt es sich um eine Symmetrierniedrigung des PO₄-Tetraeders, die zu dem Intensitätsverlust der IR-Schwingung dieser Gruppe führt. Da beim **Mischoxidkatalysator** keine eindeutige Bandenzuordnung gelingt, kann man lediglich die Aussage treffen, daß **terminale Metall-Sauerstoff-Bindungen** an der Katalyse beteiligt sind, da eine Intensitätsabnahme der Banden in dem Bereich um 1000 cm⁻¹ erfolgt.

Bei der Behandlung der Katalysatoren mit Reaktionsgas treten im Subtraktionsspektrum sehr häufig Banden negativer Intensität bei ca. 3230 und 1414 cm⁻¹ auf. Diese werden durch den Verlust von OH-Valenz- und Deformationsschwingungen verursacht, was auf eine Abnahme von Kristallwasser oder konstitutionellem Wasser hinweist. Nach Mestl et al. [16] ist auch eine Zuordnung zu Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen möglich. Interessant ist, daß der Verlust dieser Gruppen sowohl bei dem Mischoxidkatalysator als auch bei dem Heteropolysäuresalz auftritt, so daß eventuell in beiden Katalysatoren ähnliche Phasen vorliegen. Der **Verlust dieser OH-Gruppen** erfolgt **unabhängig von den eingesetzten Sondenmolekülen**. Eine allgemeine Aussage, wie er vermindert oder gar verhindert werden kann, ist nicht möglich.

Die höhere Reaktivität und den daraus resultierenden **höheren Umsatz auf dem Mischoxidkatalysator** erkennt man an den CO₂-Banden, die aufgrund von Stofftransportphänomenen an Grenzschichten der Katalysatoren (vgl. Kapitel 6.6) bei den Versuchen mit O₂- und H₂O-Zusatz beobachtet werden (vgl. Kapitel 8.1 und 8.2). Sowohl bei Acrolein als auch bei Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure entsteht auf diesem Katalysator mehr CO₂ als auf dem Heteropolysäuresalz. Bei der Behandlung mit Acrolein werden zusätzlich noch Gasphasenbanden von Acrylsäure sichtbar, die sich auf dem Heteropolysäuresalz nicht nachweisen lassen.

Vergleicht man die **CO₂-Produktion** an den beiden Katalysatoren, die mit verschiedenen Sondenmolekülen sowie O₂ und / oder H₂O behandelt wurden (vgl. Kapitel 8.1 und 8.2), so zeigt sich außerdem, daß der **Wasserdampfzusatz** in der Regel für eine **Ab-**

senkung der CO₂-Entwicklung und damit für eine **Selektivitätserhöhung** sorgt, was auch schon von Böhling für die Partialoxidation von Acrolein gefunden wurde [13].

6.2.2 Effekte bei Anwesenheit von Acrolein und Methacrolein

Vergleicht man am Mischoxid die Versuchsreihe mit Methacrolein (vgl. Kapitel 8.2.1) mit der Versuchsreihe mit Acrolein (vgl. Kapitel 8.2.2), so treten bei 300 °C in Gegenwart von Methacrolein lediglich Banden negativer Intensität im C=O-Valenzschwingungsbereich des Methacroleins und Banden von CO₂ auf. C=O-Banden gasförmiger Methacrylsäure lassen sich nicht nachweisen. Anders verhält es sich bei dem Versuch mit Acrolein, wo auch Gasphasenbanden von entstehender Acrylsäure detektiert werden. Hieraus wird die **unterschiedliche Ausbeute an dem Mischoxidkatalysator** deutlich sichtbar.

Ein Vergleich der Versuche der Meßreihe mit Acrolein bei verschiedenen Temperaturen an dem **Mischoxidkatalysator** (vgl. Kapitel 8.4) mit der Meßreihe in Anwesenheit von Methacrolein zeigt ebenfalls eine **bessere Umsetzung des Acroleins** im Vergleich zu Methacrolein. Während der Reaktionsgasaufgabe bei 200 °C beobachtet man bei Acrolein, im Gegensatz zu dem Versuch mit Methacrolein, bereits eine CO₂-Entwicklung. Außerdem entstehen bei der Methacroleinbehandlung bei 1782 und 1753 cm⁻¹ zwei Banden im C=O-Valenzschwingungsbereich, die auf eine Ausbildung von Coke hinweisen. In Gegenwart von Acrolein treten dagegen bei 200 °C Banden auf, die gebildeter gasförmiger Acrylsäure zugeordnet werden. Sogar bei 100 °C läßt sich in Anwesenheit von Acrolein eine Schulter im C=O-Schwingungsbereich der gasförmigen Acrylsäure erkennen, die darauf hinweist, daß bereits Spuren von Acrylsäure gebildet werden. Zusammenfassend zeigt dies, daß Acrolein bereits **bei viel niedrigeren Temperaturen** an dem Mischoxidkatalysator umgesetzt werden kann. An dem **Heteropolysäuresalz** (vgl. Kapitel 8.3) erkennt man **keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Edukten**.

Bei der In-situ-Untersuchung des **Heteropolysäuresalzes** bei 300 °C (vgl. Kapitel 8.1.1, 8.1.2 und 8.9) gelangt man zu der Erkenntnis, daß bei der **Oxidation des Acroleins die terminalen Mo=O-Gruppen** deutlich **stärker in die Reaktion eingebunden** werden **als bei der Oxidation des Methacroleins**. In der Abb. 6-8 erkennt man dies an

der Bande negativer Intensität bei ca. 1000 cm^{-1} , die bei dem Versuch mit Acrolein, im Gegensatz zu dem Versuch mit Methacrolein, vorhanden ist. (Die Banden negativer Intensität im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich entstehen bei der im Kapitel 4.6.2 beschriebenen Subtraktion der IR-Spektren (vgl. Abb. 4-19), wenn die Metall-Sauerstoff-Schwingungen während der Reaktion an Intensität verlieren.) Bestätigt wird diese Beobachtung durch die Untersuchungen im Rahmen der Kopplung des Differentialkreislaufreaktors mit der DRIFTS-Zelle (vgl. Kapitel 6.5 und 8.9). Für das **Mischoxid** läßt sich aufgrund der nicht eindeutig zuzuordnenden Banden **keine analoge Aussage** treffen.

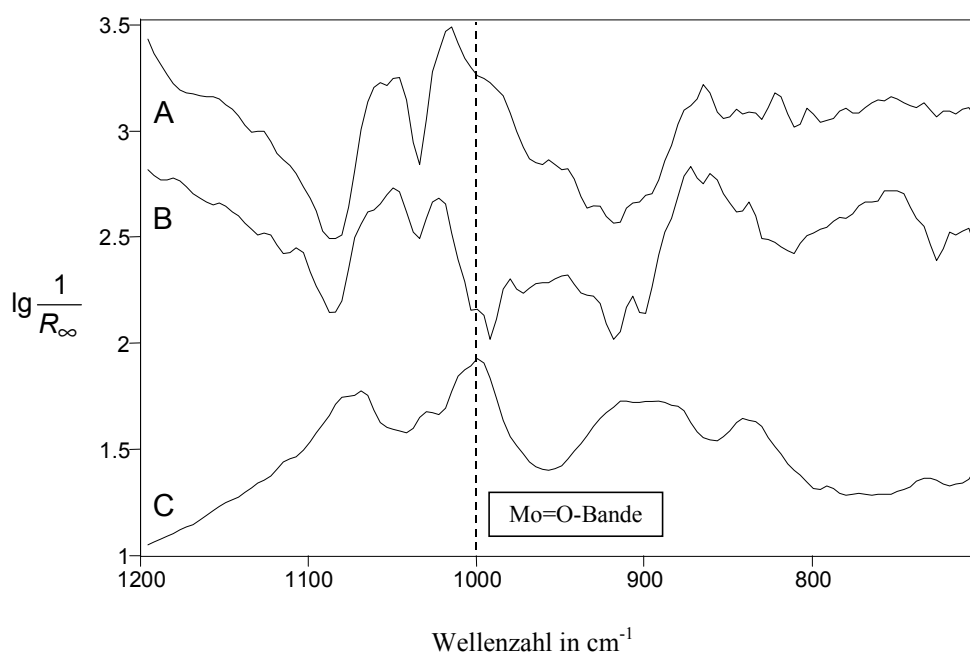


Abb. 6-8 Differenzspektrum von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei 300 °C . A: unter 5 % Methacrolein / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 und B: unter 5 % Acrolein / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 jeweils minus $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei 300 °C unter N_2 / O_2 . C: Spektrum von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei 300 °C unter N_2 / O_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, C ist verkleinert dargestellt.

Diese Beobachtung bezüglich der Beteiligung terminaler $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen ist ein Ansatz, wie das unterschiedliche Selektivitätsverhalten von Acrolein und Methacrolein erklärt werden könnte. Abgesehen von dem bereits erwähnten Sondenmolekül Acrolein sind lediglich Isobutyraldehyd und in geringem Maße Essigsäure und Aceton in der Lage, die $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen des Heteropolysäuresalzes anzugreifen, Acryl-, Methacryl- und Isobuttersäure dagegen nicht. Um genauere Aussagen zu erhalten, wären z. B. In-

situ-Ramanuntersuchungen notwendig, da hier der Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich wesentlich besser spektroskopiert werden kann.

An $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ werden während einer Behandlung bei 300 °C mit Reaktionsgasmischungen, die neben Acrolein oder Methacrolein auch $^{18}\text{O}_2$ enthalten, keine Veränderungen im Adsorbatbereich oder im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich beobachtet. Die fehlenden Verschiebungen im Bereich der Adsorbatbanden lassen sich über die Zuordnung zu Coke-Ablagerungen erklären (vgl. Kapitel 6.1.1). Daß auch die Metall-Sauerstoff-Schwingungen keine Bandenverschiebung erfahren, weist darauf hin, daß nur ein **geringer Anteil der Katalysatorsauerstoffatome an der Katalyse beteiligt** ist. Wie in Kapitel 8.8 näher erläutert, sollte er weniger als 8 % betragen.

6.3 Bestimmung spezifischer Adsorbatmengen an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

Heteropolysäuresalz-Katalysatoren der formalen Zusammensetzung $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit $0 \leq x \leq 4$ zeigen neben unterschiedlichen Stabilitäten (vgl. Kapitel 5) auch unterschiedliche Umsätze und Selektivitäten. Das Salz mit $x = 2$ stellt den Katalysator dar, der dem großtechnisch eingesetzten am nächsten kommt, da es die beste Performance aufweist [100], [104]. Um zu untersuchen, ob die Adsorbatmengen auf den Katalysatoren mit dieser Beobachtung korrelieren, wurden sie mit der neu entwickelten DRIFTS-Zelle ermittelt. Hierzu erfolgte eine Behandlung aller Katalysatoren mit einer Mischung aus 5 % (L L^{-1}) Methacrolein und 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 bei 300 °C. Die untersuchten Katalysatoren zeigen bei der Behandlung mit Methacrolein und O_2 zum Teil unterschiedliche Adsorbatmengen (vgl. Abb. 8-50 im Kapitel 8.10). Quantitative Aussagen lassen sich treffen, da folgende Bedingungen bei allen Messungen erfüllt sind:

- Die Meßdauer, die Vorbehandlung und die Reaktionsgasmischung ist bei allen Versuchen identisch.
- Bei der jeweiligen Aufnahme eines Spektrums der Gasphase über KBr zeigt sich, daß die Bandenintensitäten des Methacroleins bei allen Versuchen gleich sind. Dies bedeutet, daß in allen Fällen KBr reproduzierbar (Anpreßdruck, Probenmenge) in das Probenschälchen gefüllt wurde.
- Daraus läßt sich vermuten, daß auch eine reproduzierbare Einfüllung des pulverförmigen Katalysators in die Probenschälchen erfolgt ist. Bestätigt wird dies durch die Aufnahme von Spektren der Gasphase über den verschiedenen Katalysatoren, die gleiche Bandenintensitäten des Methacroleins zeigen. Darüber hinaus weisen alle Heteropolysäuresalze nach der Vorbehandlung bei 300 °C mit 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 gleiche Bandenintensitäten auf.

Zum Vergleich der Adsorbatmengen wird die C=O-Bande bei 1784 cm^{-1} herangezogen (vgl. Tab. 6-7). Die Auswertung der Bandenintensität erfolgt an mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung transformierten Spektren. Das Salz mit einem Cäsiumgehalt von drei zeigt die intensivste Bande. Um eine sinnvolle Aussage zu erhalten, muß man die Bandenintensitäten auf die BET-Oberflächen der Katalysatoren beziehen. Die Bestimmung der BET-Oberflächen fand im FHI Berlin an Heteropolysäuresalzen der gleichen Charge statt, die bei 300 °C eine Stunde getempert wurden. Betrachtet man also die auf

die BET-Oberflächen normierten spezifischen Adsorbatintensitäten (vgl. Abb. 6-9), so zeigt sich eine Kurve, bei der das Heteropolysäuresalz mit zwei Cäsiumatomen pro Formeleinheit nicht in den Kurvenverlauf paßt. Dieses Salz stellt den Katalysator dar, der dem großtechnisch eingesetzten am nächsten kommt, da es die beste Performance aufweist [100], [104]. Wenn man berücksichtigt, daß die betrachtete Bande von Coke-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 6.1.1), ergibt sich, daß dieser Katalysator unter Reaktionsbedingungen, bezogen auf seine Oberfläche, eine geringere Coke-Menge aufweist als aufgrund des Verhaltens der anderen Katalysatoren zu erwarten wäre. Durch die Ermittlung der spezifischen Adsorbatmengen ist es daher möglich, Prognosen bezüglich der Güte von Katalysatoren zu treffen.

Tab. 6-7 Bandenintensitäten der C=O-Bande bei 1784 cm^{-1} und BET-Oberflächen der Katalysatoren.

Katalysator	Bandenintensität in K&M (Kubelka-Munk-Einheiten)	BET-Oberfläche in m^2/g (FHI Berlin)
$\text{Cs}_0\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	$0,08 \pm 0,02$	5
$\text{Cs}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	$0,18 \pm 0,04$	10
$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	$0,22 \pm 0,05$	28
$\text{Cs}_3\text{H}_1\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	$1,61 \pm 0,34$	143
$\text{Cs}_4\text{H}_0\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	$0,04 \pm 0,01$	32

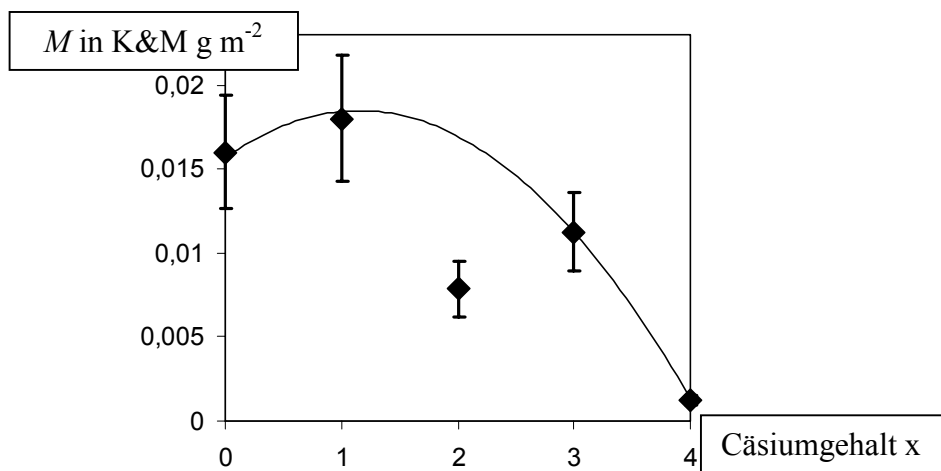


Abb. 6-9 Einfluß des Cäsiumgehaltes bei $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ ($0 \leq x \leq 4$) auf die spezifischen Adsorbatmengen M $\left(M = \frac{\text{Intensität der Adsorbatbande}}{\text{BET - Oberfläche}} \right)$.

6.4 Bestimmung von Reduktionsgraden an oxidischen Katalysatoren

Die **Reduktion von Katalysatoren** kann mit dem **Basislinienanstieg der IR-Spektren** korreliert werden [97]. Daß dieser Effekt wirklich durch eine Reduktion hervorgerufen wird, läßt sich dadurch zeigen, daß er auch während der Behandlung von $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ mit H_2 auftritt (vgl. Kapitel 8.5) und durch O_2 -Zufuhr reversibel gestaltet werden kann. Als Erklärung für das Phänomen dient eine Veränderung der Durchlässigkeit des Katalysatormaterials aufgrund der Reduktion, verbunden mit einer stärkeren Absorption der IR-Strahlung. Eine analoge Beobachtung machen auch Tichy et al. [79]. Sie finden bei der Untersuchung von Katalysatorpreßlingen eine Verminderung der Durchlässigkeit über 1300 cm^{-1} und erklären diese durch eine Reduktion des Katalysators. Hierbei handelt es sich um den gleichen Effekt, da der Basislinienanstieg nichts anderes als eine verstärkte Absorption in diesem Bereich darstellt. Untersuchungen zum Basislinienanstieg können daher zur **In-situ-Bestimmung von Reduktionsgraden** an Katalysatoren dienen. Dies ist mit anderen Techniken bislang nicht möglich.

6.4.1 Versuche mit O_2 / H_2O -Zusatz

$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ wurden zunächst mit N_2 / O_2 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ auf einen reproduzierbaren Ausgangszustand eingestellt und anschließend unter diesen Gasen auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Zwischen 100 und $300\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte in 50 ° Schritten eine Behandlung mit Reaktionsgasmischungen, die neben dem Sondenmolekül (Acrolein, Methacrolein, Acryl- oder Methacrylsäure) auch O_2 und H_2O enthielten und somit den technisch relevanten Mischungen nahe kamen. Für jede Messung wurde frisches Katalysator- und Referenzmaterial verwendet. Zur Ermittlung der Reduktionsgrade liest man die Höhe der Basislinie des IR-Spektrums bei 4500 cm^{-1} ab, da in diesem Bereich keine störenden Schwingungen der Festkörper, Gasphase oder Adsorbate vorliegen. Bezieht man alle bei einem Katalysator ermittelten Werte auf den größten, gelangt man zu den relativen Reduktionsgraden, die in Abb. 6-10 und Abb. 6-11 dargestellt sind.

$$\text{relativer Reduktionsgrad} = \frac{\text{Höhe der Basislinie}}{\text{Höhe der Basislinie beim Methacroleinversuch bei } 300\text{ }^\circ\text{C}} \quad (6-1)$$

Die Behandlung des **Heteropolysäuresalzes** mit verschiedenen Sondenmolekülen und O_2 / H_2O liefert in allen untersuchten Fällen das gleiche Bild (vgl. Abb. 6-10). Mit steigender Temperatur erfährt die Basislinie einen leichten kontinuierlichen Anstieg.

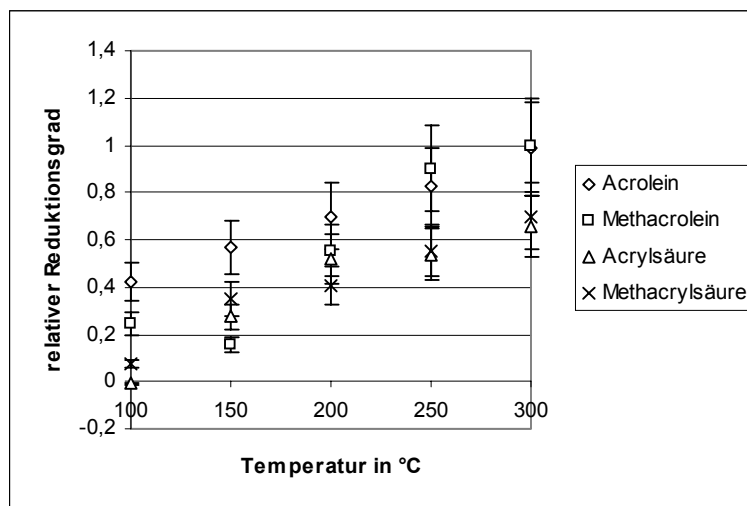


Abb. 6-10 Relative Reduktionsgrade von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei den Versuchen mit Aldehyd bzw. Säure und O_2 / H_2O -Zusatz (vgl. Kapitel 8.3).

Die gleiche Versuchsreihe an dem **Mischoxidkatalysator** zeigt andere Effekte (vgl. Abb. 6-11). Unter Acrolein erfolgt hier ein kontinuierlicher Anstieg mit steigender Temperatur. Bei den anderen Sondenmolekülen (Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure) beobachtet man dagegen zu Beginn nur einen schwachen Anstieg. Zwischen 250 und 300 °C findet dann ein deutlich stärkerer Anstieg statt, was darauf schließen läßt, daß der Katalysator erst bei dieser Temperatur stärker reduziert werden kann und Sauerstoff zur Verfügung stellt. **Acrolein ist also bereits bei niedrigerer Temperatur in der Lage, den Mischoxidkatalysator zu reduzieren** bzw. den Katalysatorsauerstoff zu aktivieren.

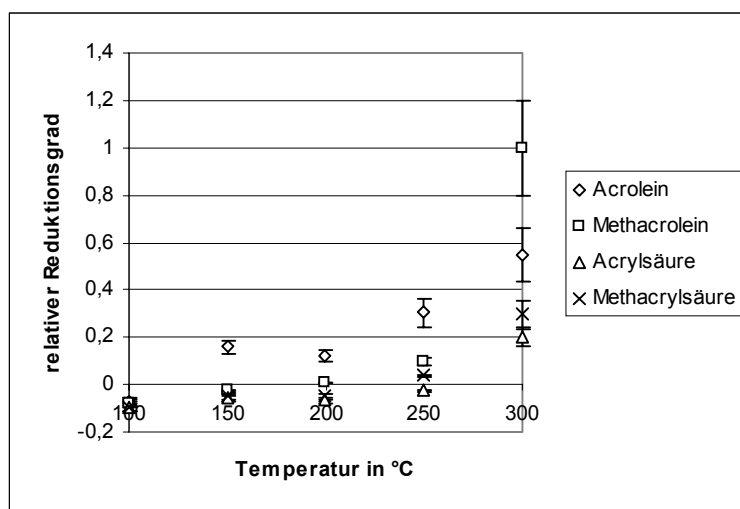


Abb. 6-11 Relative Reduktionsgrade von $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bei den Versuchen mit Aldehyd bzw. Säure und O_2 / H_2O -Zusatz (vgl. Kapitel 8.4).

Der Vergleich der Versuche mit O₂- und H₂O-Zusatz bei verschiedenen Temperaturen zeigt also, daß bei dem Heteropolysäuresalz die Sondenmoleküle keinen Einfluß auf die Reduktion des Katalysators haben. Bei dem Mischoxid liegt dagegen ein Einfluß des Eduktes vor.

6.4.2 Versuche ohne Zusatz von O₂ / H₂O

Vorreduziertes Mischoxid

Für die Versuchsreihe an dem vorreduzierten Mischoxid wurde nach der Vorbehandlung bei 300 °C mit N₂ / H₂ Mo₉V₃W_{1,2}O_x unter N₂ auf die Versuchstemperatur (150 bzw. 200 °C) abgekühlt und mit den Sondenmolekülen in N₂ behandelt. Hierbei kamen neben den im vorherigen Kapitel verwendeten Sonden auch Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Aceton und Essigsäure zum Einsatz. Nach erfolgter Adsorption wurde der Katalysator unter N₂ in 50 ° Schritten auf 300 °C aufgeheizt. Da eine Reduktion des Heteropolysäuresalzes mit H₂ in einem vernünftigen Zeitrahmen nicht zu realisieren war, konnten hier keine analogen Versuche durchgeführt werden.

An diesem mit H₂ **vorreduzierten Mischoxidkatalysator** (vgl. Kapitel 8.5) erfolgt beim stufenweisen Erhitzen von 150 bzw. 200 °C auf 300 °C immer ein Anstieg der Basislinie. Je nach Sondenmolekül ist er kontinuierlich oder am Anfang etwas schwächer ausgeprägt. Da man aber auch bei verschiedenen Temperaturen und damit vermutlich bei verschiedenen Reduktionsgraden startet, lassen sich **keine allgemein gültigen Aussagen** ableiten. Hierfür eignen sich besser die Versuche, die an den **oxidierten Katalysatoren** durchgeführt wurden:

Hochoxidiertes Mischoxid und Heteropolysäuresalz

Im Rahmen dieser Meßreihen wurden nach der Vorbehandlung bei 300 °C mit N₂ / O₂ Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ und Mo₉V₃W_{1,2}O_x unter diesen Gasen auf die Versuchstemperatur (100 °C) abgekühlt und mit Acrolein, Methacrolein, Isobutyraldehyd, Acryl-, Methacryl- und Isobuttersäure in N₂ behandelt. Abschließend erfolgte auch hier wieder in Gegenwart von N₂ eine Temperaturerhöhung bis 300 °C in 50 ° Schritten.

Am Heteropolysäuresalz (vgl. Kapitel 8.6) erfolgt durch die Behandlung mit Acrolein, Methacrolein und Isobuttersäure ein leichter und mit Isobutyraldehyd ein etwas stärker-

rer Anstieg der Basislinie. Hier kann also schon bei 100 °C Sauerstoff des hochoxidierten Katalysators aktiviert werden. Bei den anderen beiden Säuren behält die Basislinie ihr Niveau. Durch die Temperaturerhöhung erfolgt bei Acrolein, Isobutyraldehyd und Isobuttersäure ein kontinuierlicher Basislinienanstieg. Bei Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure ist der Anstieg dagegen während der ersten 50 °C etwas schwächer ausgeprägt und anschließend intensiver, so daß man eine etwas spätere Reduktion annehmen kann. **Acrolein, Isobutyraldehyd und Isobuttersäure können daher den Katalysatorsauerstoff am hochoxidierten Heteropolysäuresalz bei niedrigeren Temperaturen aktivieren** als die anderen untersuchten Sondenmoleküle.

Andere Verhältnisse liegen am **hochoxidierten Mischoxidkatalysator** (vgl. Kapitel 8.7) vor. Während der Behandlung mit den Sondenmolekülen bei 100 °C erfolgt lediglich mit Acrylsäure ein sehr schwacher und mit Isobutyraldehyd ein stärkerer Basislinienanstieg, was die stark reduzierende Wirkung des Isobutyraldehydes unterstreicht. **Unabhängig vom Sondenmolekül erfährt die Basislinie einen deutlichen Anstieg** mit steigender Temperatur. Am Anfang (insbesondere während der ersten 50 °C) ist dieser Anstieg immer schwach ausgeprägt. Bei Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure bringt der letzte Sprung von 250 auf 300 °C den größten Anstieg. Nach der Behandlung mit Acrolein und Isobuttersäure steigt die Basislinie bereits 50 °C früher deutlich an. Die Behandlung mit Isobuttersäure hat zur Folge, daß bereits ab 150 °C ein deutlicher kontinuierlicher Anstieg der Basislinie bis 300 °C erfolgt. Es tritt noch ein weiterer Effekt auf, der die stark reduzierende Wirkung des Isobutyraldehydes untermauert. Banden negativer Intensität von 2050 bis 1800 cm^{-1} , die auf den Verlust von Oberton- und Kombinationsschwingungen der Metall-Sauerstoff-Gruppen zurückzuführen sind, können bei dieser Versuchsreihe bereits bei 100 °C in Gegenwart von Isobutyraldehyd recht deutlich nachgewiesen werden.

Vergleicht man **Heteropolysäuresalz und Mischoxid**, so kann man festhalten, daß in dieser Meßreihe **bei letzterem die Reduktion in der Regel langsamer** erfolgt und somit der **Sauerstoff erst bei höheren Temperaturen aktiviert** werden kann. Diese Beobachtung sollte aber nicht überbewertet werden, da die Messungen ohne Wasserzusatz erfolgten und aus eigenen Messungen und der Literatur [101] bekannt ist, daß Heteropolysäuresalze bereits bei niedrigen Temperaturen Kristall- und konstitutionelles Wasser abgeben können, was in einer Reduktion resultiert.

6.5 DRIFTS-Zelle als „Fenster in den Reaktor“

Durch die Kopplung eines Differentialkreislaufreaktors (Arbeitskreis Prof. Gaube) mit der DRIFTS-Zelle (vgl. Abb. 6-12) gelingt die Beaufschlagung des Katalysators mit einer Reaktionsmischung, die bereits eine Katalysatorschüttung durchlaufen hat und daher neben den Edukten das gewünschte Selektivoxidaionsprodukt und Nebenprodukte enthält. Durch diese Technik ist man in der Lage, den Zustand des Katalysators an einer beliebigen Stelle im technischen Reaktor zu simulieren und via DRIFT-Spektroskopie zu untersuchen (vgl. Kapitel 4.4).

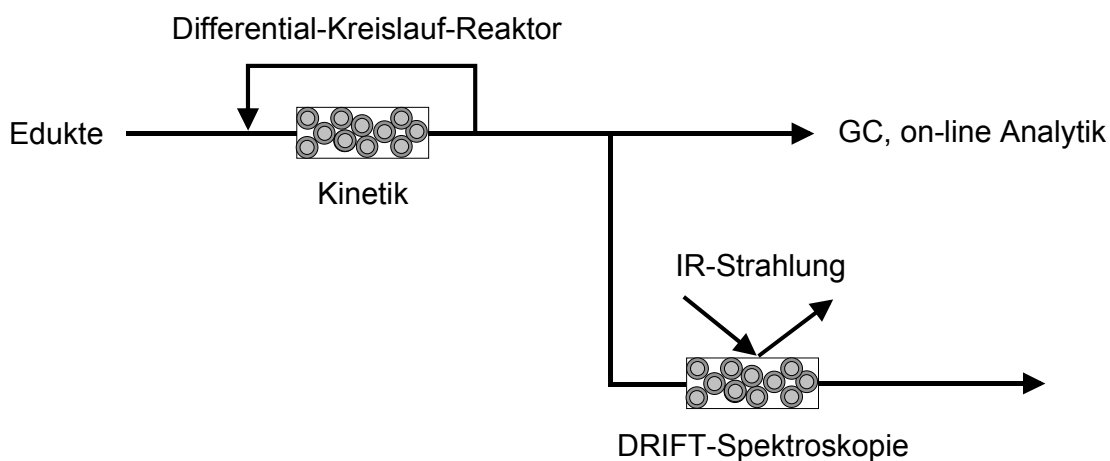


Abb. 6-12 Kopplung von DRIFTS-Zelle und Differentialkreislaufreaktor.

Mit den Untersuchungen, die im Rahmen dieser Kopplung bei 300 °C durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 8.9), läßt sich die im Kapitel 6.2.2 getroffene Aussage bestätigen, daß **bei der Acroleinumsetzung an $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ terminale Mo=O-Gruppen stärker an der Katalyse beteiligt sind als bei der Oxidation von Methacrolein**. Bei der Behandlung des Heteropolysäuresalzes mit Methacrolein und je 10 % (L L^{-1}) O_2 und H_2O tritt eine Mo=O-Bande negativer Intensität auf. Sie entsteht durch die im Kapitel 4.6.2 beschriebene Subtraktion der IR-Spektren (vgl. Abb. 4-19) aufgrund eines Intensitätsverlustes der Mo=O-Schwingung während der Reaktion. Diese Beobachtung wäre oberflächlich betrachtet ein Widerspruch zu dem in den Kapiteln 6.2.2 und 8.1.1 getroffenen Postulat, daß Methacrolein in der Regel nicht die Mo=O-Gruppen angreift. Erhöht man allerdings den Volumenanteil des Wassers auf 20 %, so ist diese Mo=O-Bande negativer Intensität praktisch vollständig verschwunden. Der erhöhte Wasserpartialdruck sorgt also dafür, daß diese Gruppen nicht mehr von Methacrolein angegriffen

werden. Da bei den Versuchen im Kapitel 8.1.1 15 % (L L^{-1}) H_2O in der Gasphase anwesend waren, wird verständlich, warum hier keine Mo=O -Gruppen beteiligt sind. Wird im DKR-Versuch anstelle von Methacrolein Acrolein eingesetzt, ist die Mo=O -Bande negativer Intensität deutlich intensiver, was auf eine vermehrte Beteiligung dieser Gruppen an der Reaktion mit Acrolein schließen läßt und sich mit der oben getroffenen Aussage über die Beteiligung von Mo=O -Gruppen an der Katalyse konform verhält.

Nach den jeweiligen Versuchen mit verschiedenen Reaktionsgasmischungen wird der Katalysator im Rahmen dieser Untersuchungen immer mit Wasserdampf und O_2 in N_2 behandelt. Hierbei stellt man fest, daß **Wasserdampf maßgeblich zur Regeneration des Heteropolysäuresalzkatalysators** beiträgt. Im Gegensatz zu der Beobachtung im Kapitel 8.1.1, wo die Nachbehandlung nur mit N_2 / O_2 ohne Wasserdampf erfolgte, kann sogar das konstitutionelle Wasser wieder regeneriert werden. Die Oberflächenhydroxylgruppen werden dagegen nicht wieder ausgebildet.

Für den Wasserdampfgehalt des Reaktionsgases gibt es aber offensichtlich ein Optimum. Bei einem H_2O -Partialdruck von 20 % (L L^{-1}) verliert der Katalysator nämlich während der Reaktion mit Acrolein oder Methacrolein überraschenderweise mehr konstitutionelles Wasser als bei einem Versuch mit 10 % (L L^{-1}) Wasserdampf. Eigentlich würde man bei einem **erhöhten Wasserpartialdruck** erwarten, daß das konstitutionelle Wasser stabilisiert wird. Erklären kann man diesen Effekt mit einer **teilweisen Zerstörung des Heteropolysäuresalzes**, die sich auch in einer Entfernung von konstitutionellem Wasser bemerkbar macht. Da sich Heteropolysäuresalze in Wasser lösen, ist der Beginn dieses Prozesses auch bei zu viel Wasser in der Gasphase denkbar. Dieser Verlust des konstitutionellen Wassers ist, im Gegensatz zu dem im vorigen Absatz beschriebenen, irreversibel und läßt sich auch nicht durch eine Nachbehandlung des Katalysators mit einer Mischung aus Wasserdampf und O_2 in N_2 wieder ausgleichen.

Durch die Kopplung von DRIFTS-Zelle und Differentialkreislaufreaktor konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der neu entwickelten Meßzelle solche In-situ-Untersuchungen durchführbar sind. Allerdings stellte sich heraus, daß bei den untersuchten Partialoxidationen Messungen über mehrere Tage problematisch sind, da zu starke Fensterbeläge entstehen oder auf dem **Referenzmaterial ebenfalls Ablagerungen** auftreten. Hierdurch wird die Identifikation von Adsorbatbanden erschwert. Für zukünftige Messun-

gen sollte daher ein Referenzmaterial gefunden werden, das sich wirklich völlig inert verhält, was aber aufgrund der Tatsache, daß die Ablagerungen im ganzen Reaktor vorliegen, fraglich erscheint. Bei diesem meßtechnischen Problem handelt es sich allerdings um ein reaktionsspezifisches Phänomen (Aerosolbildung während der Partialoxidation der untersuchten Aldehyde Acrolein und Methacrolein), das den prinzipiellen Einsatz der Methode für andere Reaktionen nicht in Frage stellt. Letztendlich konnte durch die durchgeführten Versuche gezeigt werden, daß die Spektren, die in der DRIFTS-Zelle ohne Kopplung mit dem DKR erhalten werden, zumindest bei dem untersuchten System, keine signifikanten Unterschiede zu den Spektren aufweisen, die bei der Kopplung mit dem DKR gemessen wurden. Somit kann man davon ausgehen, daß im Reaktor der Katalysator an jeder Stelle die gleichen Coke-Ablagerungen aufweist.

6.6 Grenzen der In-situ-Spektroskopie

Nicht immer ist bei der In-situ-Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen eine sichere Bandenzuordnung möglich, da eine **Überlagerung von Adsorptionseffekten und Stofftransportphänomenen am Katalysator** auftritt. Speziell bei solch komplizierten Katalysatorsystemen, wie den untersuchten Mischoxiden und Heteropolysäuren, bei denen unter Reaktionsbedingungen noch nicht genau charakterisierte Phasen vorliegen, ist es daher sehr schwierig, exakte Aussagen über die an der Katalyse beteiligten Metall-Sauerstoff-Gruppen zu treffen. Nach [46] mußten bei einigen Katalysatorsystemen aufgrund ihrer geringen spezifischen Oberfläche und der geringen IR-Transmission Modellsysteme eingesetzt werden, um überhaupt Adsorbate nachweisen zu können. Hier sind mit der neuen Technik zwar deutlich bessere Ergebnisse zu erzielen, jedoch wird es zur genauen Klärung der Phänomene unumgänglich sein, phasenreine Katalysatoren herzustellen und diese mittels In-situ-DRIFT-Spektroskopie zu untersuchen. Vielleicht gelingt es auch mit diesen **Modellsystemen** bezüglich der Adsorbate genauere Erkenntnisse zu erhalten, da sich an den realen Katalysatoren unter In-situ-Bedingungen immer Banden überlagern und gegenseitig beeinflussen und somit eine Zuordnung zu einzelnen Oberflächenspezies erschweren. Außerdem können Banden negativer Intensität durch Ablagerungen auf dem Referenzmaterial (vgl. Kapitel 6.5) oder durch Stofftransportphänomene an Grenzschichten am Katalysator (vgl. Abb. 6-13) auftreten. Eventuell muß auch bei den Sondenmolekülen ein Einsatz einfacherer Spezies in Erwägung gezogen werden.

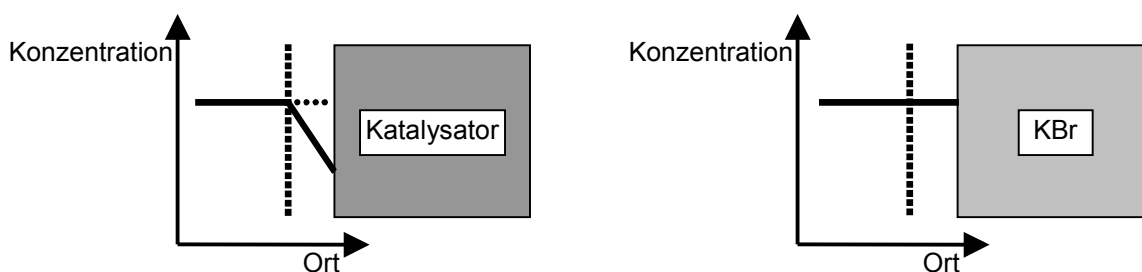


Abb. 6-13 Problematik des Stofftransportphänomens an Grenzschichten am Katalysator bei der In-situ-Spektroskopie: Wenn am Katalysator ein Konzentrationsgefälle einer Substanz der Gasphase vorliegt und dieses an dem Referenzmaterial (KBr) nicht auftritt, erhält man im Katalysatorspektrum im Bereich der Gasphasenbanden dieser Substanz Banden negativer Intensität.

Wenn man den Mischoxidkatalysator bei 300 °C mit Methacrolein oder Isobutyraldehyd ohne weitere Zusätze behandelt (vgl. Kapitel 8.2.1 und 8.2.7), erfolgt nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ eine heftige Reaktion, die in beiden Fällen dafür sorgt, daß Katalysatormaterial aus dem Probenbehälter herausgeschleudert wird. In Gegenwart von Wasserdampf tritt dieser Effekt bei Isobutyraldehyd auch auf, bei Methacrolein in etwas abgeschwächter Form. Ist bei der Versuchsreihe mit Methacrolein O₂ in der Gasphase zugegen, kann dieser Effekt nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ nicht beobachtet werden. Weder bei dem Heteropolysäuresalzkatalysator noch bei den anderen Sondenmolekülen tritt eine solche heftige Reaktion auf. Erklärt werden kann sie vermutlich durch eine **starke Reduktion des Katalysators durch Methacrolein und Isobutyraldehyd**, wobei letzterer noch stärker reduzierend zu sein scheint. Die O₂-Zufuhr sorgt dann für eine Reoxidation mit einer starken Wärmeentwicklung, die zu der explosionsartigen Ausdehnung des Katalysatorpulvers führt. Bei dem Versuch mit Methacrolein und Wasserdampf könnte diese etwas schwächer ausgeprägt sein, da das Wasser die Sauerstoffionenbeweglichkeit erhöht und somit für eine gleichmäßigere Reduktion des Katalysators sorgt, was letztendlich in einer langsameren gleichmäßigeren Reoxidation resultiert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

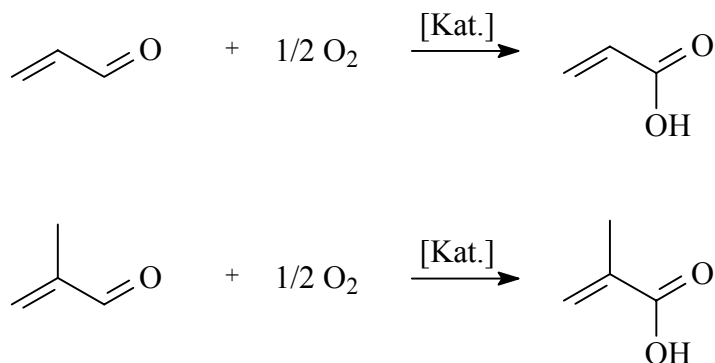
Im Rahmen der Dissertation ist es gelungen, eine neue Meßzelle zur In-situ-DRIFT-Spektroskopie zu entwickeln (vgl. Abb. 7-1 und Kapitel 4.2.2), für die Patentschutz beantragt wurde. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß sowohl Katalysatorprobe als auch Referenzsubstanz im selben Probenraum untergebracht und somit demselben Reaktionsgas ausgesetzt sind. Beide Substanzen sind in Probengefäßen auf einem drehbaren Teller im Innern der Meßzelle gelagert und können abwechselnd in den Spektrometerstrahlengang gebracht werden. Dadurch lassen sich IR-Absorptionen, die durch Gasphasenmoleküle in der Meßzelle verursacht werden, ebenso eliminieren wie Veränderungen, die durch Belagbildung an den Fenstern der Meßzelle auftreten.



Abb. 7-1 Haube und Unterbau der neu entwickelten In-situ-DRIFTS-Zelle.

Das Anwendungspotential der Meßzelle erstreckt sich von der Untersuchung von Adsorbatstrukturen (vgl. Kapitel 6.1) und Änderungen von Katalysatoren bzw. Festkörpern (vgl. Kapitel 6.2) über die Ermittlung spezifischer Adsorbatmengen (vgl. Kapitel 6.3) und Reduktionsgrade (vgl. Kapitel 6.4) bis hin zu dem Einsatz als „Fenster in den Reaktor“ (vgl. Kapitel 6.5).

Mit Hilfe dieser Meßzelle wurden als Modellreaktionen folgende Partialoxidationen ungesättigter Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuren untersucht, die auch großtechnisch durchgeführt werden (vgl. Kapitel 3.1.2 und 3.1.4):



Als Modellkatalysator für das zur Acrylsäureherstellung verwendete Mischoxid diente $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$, für den Katalysator der Methacrylsäuresynthese $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$.

Es konnten im wesentlichen die in der Literatur (vgl. Kapitel 3.4.2) mit Transmissions-techniken gefundenen Adsorbate und die daraus abgeleiteten Mechanismen für die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure bestätigt werden. Außerdem gelang der Nachweis, daß die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure nach dem gleichen Mechanismus abläuft. Anhaltspunkte für eine in der Literatur [13] postulierte Ausbildung allylischer Zwischenstufen bei der Methacroleinoxidation ließen sich nicht finden. Diese Spezies kann daher nicht als Erklärung für den Selektivitätsunterschied zwischen den beiden Reaktionen dienen. Statt dessen wurde in Übereinstimmung mit Böhnke [102] und Petzoldt [8] eine andere Beobachtung gemacht, die als Erklärung für die schlechtere Gesamtselektivität der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure dienen kann: Methacrylsäure ist fester an den Katalysator gebunden als Acrylsäure, was die Folgeoxidation des Zielproduktes und somit die CO_2 -Produktion begünstigt.

Einen weiteren Ansatz zur Erklärung des unterschiedlichen Selektivitätsverhaltens kann man aus der Reduktion des Katalysators ableiten. Wie in Messungen mit Reaktionsgas (Aldehyd / O_2 / H_2O bzw. Säure / O_2 / H_2O) gezeigt werden konnte, ist Acrolein bereits bei niedrigerer Temperatur als Methacrolein, Acryl- und Methacrylsäure in der Lage, den Mischoxidkatalysator $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ zu reduzieren bzw. den Katalysatorsauerstoff zu aktivieren (vgl. Kapitel 6.4). Hier wird auch ein Unterschied zwischen den beiden

eingesetzten Katalysatortypen deutlich. Das Heteropolysäuresalz $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ wird nämlich im Gegensatz zu dem Mischoxid von allen vier Sondenmolekülen in gleichem Maße reduziert.

Alle im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Sondenmoleküle zeigen als erste Zwischenstufe eine koordinativ gebundene Oberflächenspezies, bei der die Bindung an die Katalysatoroberfläche über den Sauerstoff der Carbonylgruppe erfolgt. Dieses Adsorbat ist in der Regel schwach gebunden und daher nur unter Reaktionsgas, meist bei - gegenüber der Reaktionstemperatur von 300 °C - niedrigeren Temperaturen (< 200 °C) nachweisbar. Nach Popova et al. [46] können diese koordinativ gebundenen Oberflächenspezies nur an koordinativ ungesättigten polyvalenten Metallkationen andocken. Dies ist ein Hinweis für das Auftreten von Lewis-Säurezentren in der Katalysatoroberfläche sowohl des Mischoxides als auch des Heteropolysäuresalzes.

Durch eine Kombination von Ergebnissen der In-situ-DRIFT-Spektroskopie und BET-Messungen an Katalysatoren der formalen Zusammensetzung $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit $0 \leq x \leq 4$ zeigte sich, daß auf dem Katalysator mit $x = 2$ eine geringere spezifische Coke-Menge vorliegt, als aufgrund der Messungen an den anderen Verbindungen zu erwarten wäre (vgl. Kapitel 6.3). Dies könnte erklären, warum $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, das dem großtechnisch für die Methacroleinoxidation eingesetzten Heteropolysäuresalz am nächsten kommt, die beste Performance aufweist [100], [104].

Mit der neu entwickelten DRIFTS-Zelle ist es nunmehr möglich, auch bei solchen Systemen Adsorbate unter Reaktionsgasen zu detektieren, bei denen die bisher üblichen Meßzellen an ihre Grenzen stießen. Um komplizierte Katalysatorsysteme, wie die untersuchten mehrphasigen Mischoxide, vollständig zu verstehen, sollten daher in Zukunft phasenreine Oxide präpariert und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen spektroskopiert werden. Hierdurch lassen sich auch neue Erkenntnisse über die katalytisch aktiven Phasen und den Reaktionsmechanismus gewinnen. Der Einsatz dieser neuen Technologie wird daher einen bedeutenden Beitrag zu einem rationalen Katalysatordesign liefern.

Bei der Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen ist man oft auf den Einsatz idealer Systeme angewiesen. Man spricht hier auf der Katalysatorseite vom „materials

gap“ zwischen Einkristalloberflächen und Oberflächen von unter technischen Bedingungen arbeitenden Katalysatoren. Viele Untersuchungsmethoden erlauben nur die Betrachtung von Katalysatoren unter UHV-Bedingungen. Die Diskrepanz zwischen UHV und technisch relevanten Druckbedingungen bezeichnet man als „pressure gap“.

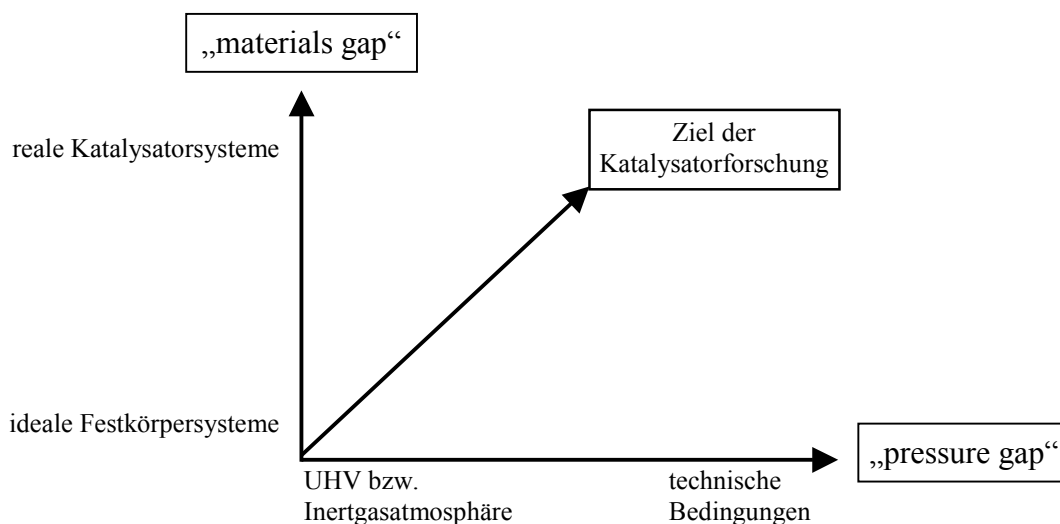


Abb. 7-2 „Materials gap“ und „pressure gap“ in der Heterogenen Katalyse.

Das Ziel heutiger Untersuchungen in der Katalysatorforschung ist die Überwindung von „materials gap“ und „pressure gap“. Es wird versucht, einen Brückenschlag zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse zu realisieren. Insbesondere bei der Überwindung des „pressure gap“ bietet die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte neue Meßtechnik vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. In der neuen Meßzelle lassen sich die Adsorptionsprozesse in einem weiten Beladungsbereich untersuchen. Von Vakuum bzw. Inertgasatmosphäre mit geringen Zusätzen an Reaktanten bis hin zu hohen Beladungen bzw. Drücken mit starken Adsorbat/Adsorbat-Wechselwirkungen lassen sich unterschiedlichste Bedingungen in der Meßzelle realisieren und in situ IR-spektroskopisch beobachten. Auch zur Überwindung des „materials gap“ kann man durch die Untersuchung phasenreiner Modellkatalysatoren und mehrphasiger technischer Katalysatoren beitragen.

Zum vollständigen Verständnis experimentell gefundener Bandenlagen von Adsorbaten und zur eindeutigen Interpretation der IR-Spektren werden theoretische Modellierungen derselben benötigt (vgl. Abb. 4-21 auf Seite 82). Im Rahmen der Dissertation konnte gezeigt werden, daß Simulationen mit *Gaussian 98* gute Übereinstimmungen im Falle

von Gasphasenspektren liefern. Um Adsorbate auf Katalysatoroberflächen zu beschreiben, ist der Aufwand dagegen wesentlich höher. Anstatt eine reale Katalysatoroberfläche eines Mischoxides zu modellieren, ist man auf das Ausweichen auf Modellsysteme angewiesen, bei denen eine Beschreibung der Katalysatoroberfläche mittels aneinandergereihter Elementarzellen oder durch geeignete Cluster erfolgt. Die Auswahl eines solchen Clusters kann dabei sehr zeitaufwendig sein [105]. Insbesondere in diesem Bereich steckt daher für die Zukunft ein großes Entwicklungspotential.

8 Versuchsergebnisse

In den ersten beiden Kapiteln dieses Abschnitts werden Versuche beschrieben, bei denen eine Behandlung des Heteropolysäuresalzes $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (vgl. Kapitel 8.1) und des Mischoxides $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (vgl. Kapitel 8.2) mit verschiedenen Sondenmolekülen unter unterschiedlichen Reaktionsgasen bei 300 °C erfolgt. Die pulverförmigen Katalysatoren werden zunächst 1,5 Stunden mit 20 % O_2 (L L^{-1}) in N_2 bei 300 °C vorbehandelt, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand einzustellen. Als Sondenmoleküle finden Methacrolein, Acrolein, Methacrylsäure und Acrylsäure Verwendung. Zusätzlich werden die Adsorbate der bei den untersuchten Partialoxidation auftretenden Nebenprodukte Essigsäure und Aceton untersucht. Um den Einfluß der C=C-Doppelbindung zu klären, finden Versuche mit Isobutyraldehyd und Isobuttersäure statt. Mit Ausnahme der beiden letztgenannten Verbindungen wird jedes Sondenmolekül ohne Zusätze, mit 15 % (L L^{-1}) O_2 , mit 15 % (L L^{-1}) H_2O sowie mit 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 untersucht. Bei Isobutyraldehyd muß auf die Versuche mit O_2 -Zusatz verzichtet werden, da sich hier in der Gasphase sofort Isobuttersäure bildet. Analog werden keine entsprechenden Versuche mit der Isobuttersäure durchgeführt. Von den Aldehyden befinden sich immer 5 % (L L^{-1}) in der Reaktionsgasmischung, von den Säuren und den Nebenprodukten nur 2 %. Bei allen Versuchen erfolgt nach Beendigung der Reaktionsgasaufgabe eine Spülung mit 20 % O_2 in N_2 bei 300 °C. Bei den Versuchen mit Isobutyraldehyd wird aufgrund der oben geschilderten Problematik beim Umschalten von oder auf N_2 / O_2 zunächst auf N_2 und erst nach 5 Minuten auf N_2 / O_2 bzw. Isobutyraldehyd gewechselt. Dadurch stellt man sicher, daß der Isobutyraldehyd aus der DRIFTS-Zelle gespült wurde, bevor O_2 eindosiert wird und umgekehrt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbildung von Adsorbaten wird in den Kapiteln 8.3 und 8.4 untersucht. Für jede Messung finden frischer Katalysator und frisches KBr Verwendung. Die Vorbehandlung besteht aus einer 45minütigen Spülung mit 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 bei 300 °C. Anschließend wird unter diesen Gasen auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und bei 100, 150, 200, 250 und 300 °C mit 5 % (L L^{-1}) Methacrolein bzw. Acrolein oder 2 % (L L^{-1}) Methacrylsäure bzw. Acrylsäure behandelt. Zusätzlich sind immer 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O im Reaktionsgasgemisch enthalten. 100 °C wurden wegen der Anwesenheit von Wasserdampf gewählt, um ein Auskondensieren von Wasser zu verhindern. Nach der Behandlung mit den Reakti-

onsgasen erfolgt wieder eine Spülung mit 20 % O₂ (L L⁻¹) in N₂. Auf eine Aufheizung der Katalysatoren nach beendeter Messung wird verzichtet, da für den Erhalt der Subtraktionsspektren die Spektren des unbehandelten Katalysators bei den entsprechenden Temperaturen fehlen. Bei der Betrachtung der Spektren ist von Bedeutung, ob die Intensitätsunterschiede der Banden temperaturbedingt sind oder durch unterschiedliche Adsorbatmengen hervorgerufen werden. Durch Vergleich der Spektren der Katalysatoren bei den verschiedenen Temperaturen kann man bei beiden Katalysatoren feststellen, daß die Katalysatorbanden unabhängig von der Temperatur vergleichbare Intensitäten aufweisen, so daß man bei der Interpretation der Adsorbatbanden auch die Intensitätsunterschiede heranziehen und Aussagen über relative Adsorbatmengen treffen kann. Die Spektren, die aus diesen Meßreihen bei 300 °C resultieren, sind bis auf einige geringfügige Unterschiede mit den Spektren identisch, die unter den gleichen Bedingungen im Rahmen der Meßreihen der Kapitel 8.1 und 8.2 erhalten werden. Die Unterschiede kommen vermutlich im wesentlichen durch die bei beiden Meßreihen voneinander variierenden Vorbehandlungszeiten zustande.

Bei allen Versuchen mit Säuren, die bei stark erniedrigten Temperaturen durchgeführt werden, läßt sich in der Gasphase eine zusätzliche Bande im C=O-Valenzschwingungsbereich bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ erkennen. Diese Bande kann der dimeren Form der jeweiligen Säure zugeordnet werden, da durch die Wasserstoffbrückenbindung die C=O-Bindung geschwächt wird und sich daher die Lage der Schwingung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschiebt. Im Falle der gasförmigen Methacrylsäure zeigt sich bei 100 °C diese Bande bei 1715 cm⁻¹ neben den C=O-Banden bei 1764 und 1753 cm⁻¹. Sie wird mit steigenden Temperaturen immer schwächer und ist bei 300 °C nur noch als schwache Bande bzw. Schulter bei 1718 cm⁻¹ zu erkennen. Die gasförmige Acrylsäure (1781 und 1765 cm⁻¹) weist bei 100 °C eine zusätzliche Bande bei 1730 cm⁻¹ auf, die mit steigender Temperatur zunehmend an Intensität verliert. Bei 150 °C ist sie gerade noch zu erkennen. Bei höheren Temperaturen zeigt sie sich nur noch als schwache Schulter an den beiden anderen intensiven C=O-Banden. Gasförmige Isobuttersäure besitzt bei 100 °C neben der C=O-Bande bei 1779 cm⁻¹ noch eine weitere bei 1729 cm⁻¹.

Nach Böhnke [102] erfolgt an einem vorreduzierten Mischoxidkatalysator bei einer auf 200 °C erniedrigten Temperatur im Falle der Adsorption der Säuren keine Weiterreaktion. Im Falle der Aldehyde kann man bei nochmals auf 150 °C erniedrigter Tempe-

ratur ebenfalls davon ausgehen, daß keine signifikanten Umsätze an dem Katalysator stattfinden. Durch die Wahl dieser möglichst nahe an dem interessierenden Temperaturbereich liegenden Ex-situ-Bedingungen gelingt es, Adsorbate zu detektieren, die nur von einer Oberflächenspezies hervorgerufen werden. Dies ist ein wichtiger Schritt zur Interpretation der komplexen Spektren, die bei den In-situ-Versuchen auftreten. Bei den Heteropolysäuresalz-Katalysatoren ist eine solche Versuchsdurchführung leider nicht möglich, da eine Reduktion des Katalysators mit H_2 in einem vernünftigen Zeitrahmen nicht möglich ist und eine Reduktion mit einem organischen Reduktionsmittel zu einer Coke-Bildung führt, die eine Zuordnung der Adsorbatbanden nicht mehr erlaubt. Im Rahmen dieser im Kapitel 8.5 beschriebenen Versuche wird daher der Mischoxidkatalysator zunächst unter N_2 auf 300 °C erhitzt und dann eine Stunde mit 10 % (L L^{-1}) H_2 in N_2 reduziert. Nach einer zweistündigen Spülung mit N_2 kühlt man den Katalysator auf die gewünschte Temperatur ab und behandelt ihn mit dem zu adsorbierenden Stoff. Verwendung finden hier alle Sondenmoleküle, die auch in den Kapiteln 8.1 und 8.2 eingesetzt werden. Ihre Aufgabe erfolgt mit den dort angegebenen Volumenanteilen ohne weitere Zusätze in N_2 .

Die Adsorption von Methacrolein, Acrolein, Methacrylsäure, Acrylsäure, Isobutyraldehyd und Isobuttersäure an einem hochoxidierten Katalysator wird in den Kapiteln 8.6 und 8.7 beschrieben. Hierbei stellt sich die Frage, wie die Sondenmoleküle, die ohne weitere Zusätze in den oben beschriebenen Volumenanteilen in N_2 über den Katalysator geleitet werden, auf dem oxidierten Katalysator adsorbieren. Der Katalysator wird zunächst bei 300 °C unter 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 eine halbe Stunde vorbehandelt und anschließend unter diesen Gasen auf 100 °C abgekühlt. Nach der einstündigen Behandlung mit dem jeweiligen Reagenz wird unter N_2 auf 300 °C aufgeheizt und anschließend noch einmal mit 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 behandelt, um das Verhalten bei der Sauerstoffzufuhr zu untersuchen. Während der Aufheizphase erfolgt alle 50 °C die Aufnahme eines Spektrums.

Im Rahmen der Dissertation wurden drei Versuche durchgeführt, bei denen eine Zudosierung von $^{18}\text{O}_2$ erfolgte (vgl. Kapitel 8.8). Das Ziel dieser Untersuchungen war die Identifikation von Veränderungen an sauerstoffhaltigen Adsorbatbanden und Metall-Sauerstoff-Schwingungen des Katalysators. In allen drei Versuchen wird der Heteropolysäuresalzkatalysator verwendet, da hier intensivere Adsorbate vorliegen als auf dem

Mischoxid. Der Katalysator wird zunächst mit einer Reaktionsmischung eingefahren, die $^{16}\text{O}_2$ enthält. Anschließend stellt man auf $^{18}\text{O}_2$ um. Nach 12 Minuten unter $^{18}\text{O}_2$ wird wieder auf $^{16}\text{O}_2$ umgeschaltet. Im einzelnen werden folgende Versuche durchgeführt:

- 5 % (L L^{-1}) Methacrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2
- 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2
- 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 , 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2

Um den Katalysator mit einer Reaktionsmischung zu beaufschlagen, die im realen Reaktor vorliegt, erfolgt eine Kopplung der DRIFTS-Zelle mit dem Differentialkreislaufreaktor (DKR) [8] des Arbeitskreises von Prof. Gaube. Für diesen Versuch, der in Kapitel 8.9 beschrieben ist, füllt man das Heteropolysäuresalz der formalen Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ als Pulver in die DRIFTS-Zelle ein. Als Referenzsubstanz dient, wie auch bei allen anderen Versuchen, KBr. Im Differentialkreislaufreaktor liegt der Katalysator in Form von zylinderförmigen Pellets (ca. $2 \times 2 \text{ mm}$) vor. Der Gasstrom aus dem Differentialkreislaufreaktor wird mit Hilfe eines Nadelventiles so aufgeteilt, daß 102 Nml / min zur DRIFTS-Zelle gelangen. Der Rest des Gesamtvolumenstromes von 500 Nml / min strömt während der Aufnahme der Spektren durch die Analytik der DKR-Anlage. Somit kann die Zusammensetzung des Gasgemisches, das zu der DRIFTS-Zelle gelangt, genau ermittelt werden. Beim Aufheizen des Katalysators wird ab 100 °C eine Mischung von 10 % (L L^{-1}) O_2 und 10 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 über den Katalysator geschickt. Unmittelbar vor dem Umschalten auf die erste Reaktionsgas Mischung erfolgt die Aufnahme des Katalysatorspektrums, das als Subtrahend für die Katalysatorspektren unter Reaktionsbedingungen zur Ermittlung der Adsorbatbanden und der Veränderungen am Katalysator dient. Die gesamte Messung erstreckt sich über drei Tage. Sowohl Katalysatorpulver als auch Referenzsubstanz verbleiben während der gesamten Meßreihe in der DRIFTS-Zelle. Während der Katalysator in dem Differentialkreislaufreaktor über Nacht eine Behandlung mit einem geringeren Volumenstrom der O_2 / H_2O -Mischung bei 300 °C erfährt, wird die DRIFTS-Zelle nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur blindgeflanscht und am nächsten Tag wieder auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Der erste Tag dient dazu, den Katalysator mit einer Reaktionsgas Mischung, bestehend aus 3 % (L L^{-1}) Methacrolein, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 10 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 , einzufahren. Am Ende dieses Einfahrtvorganges erfolgt eine Reoxidation des Katalysators. Am nächsten Tag werden verschiedene Reaktionsgas Mischungen über den Katalysator geleitet:

- 3 % (L L^{-1}) Methacrolein, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 10 % (L L^{-1}) H_2O in N_2
- 3 % (L L^{-1}) Methacrolein, 20 % (L L^{-1}) O_2 und 10 % (L L^{-1}) H_2O in N_2
- 3 % (L L^{-1}) Methacrolein, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 20 % (L L^{-1}) H_2O in N_2
- 3 % (L L^{-1}) Methacrolein, 1 % (L L^{-1}) Methacrylsäure, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 10 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 (Hiermit wird eine Stelle im Reaktor simuliert, bei der bereits ein höherer Umsatz vorliegt.)
- 1 % (L L^{-1}) Methacrylsäure, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 10 % (L L^{-1}) H_2O in N_2

Nach erfolgter Reoxidation wird am nächsten Tag die gleiche Prozedur mit Acrolein / Acrylsäure durchgeführt.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der neu entwickelten DRIFTS-Zelle ist in den Kapiteln 6.3 und 8.10 beschrieben. Durch die Kombination mit BET-Oberflächenmessungen ist es möglich, über die Bestimmung der Adsorbatmengen Vorhersagen über den Katalysator zu treffen, der auch im technischen Betrieb gute Ergebnisse aufweist.

Bei allen in den Kapiteln 8.1 bis 8.7 erwähnten Versuchen erfolgt unter Reaktionsgas mindestens zweimal die Aufnahme eines kompletten Spektrensatzes, wie er im Kapitel 4.6.2 beschrieben ist. Sofern nicht ausdrücklich erwähnt, treten hierbei keine signifikanten Unterschiede zwischen den zu verschiedenen Zeitpunkten erhaltenen Spektren auf. Das gleiche gilt auch für die Spülung mit N_2 / O_2 am Ende der Messungen.

Mit Hilfe der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen DRIFTS-Zelle werden Katalysatoren bezüglich ihrer Temperaturbeständigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind im Kapitel 8.11 dargestellt.

Lediglich bei den Versuchen, die in den Kapiteln 8.10 und 8.11 beschrieben sind, finden unkalzinierte Katalysatoren Verwendung (Hersteller FHI Berlin). Bei allen anderen Versuchen werden Katalysatoren eingesetzt, die bereits bei der Herstellung kalziniert wurden (Hersteller BASF AG Ludwigshafen).

Auf der nächsten Seite sind die wichtigsten, in den Spektrenauswertungen immer wiederkehrenden, Bandenlagen zusammengefaßt:

Tab. 8-1 C=O-Schwingungsbanden der eingesetzten Sondenmoleküle in cm^{-1} .

	300 °C	100 °C
Methacrolein	1727 / 1717	1727 / 1711
Acrolein	1731 / 1711	1731 / 1712
Methacrylsäure	1761	1764 _{Monomer} / 1753 _{Monomer} / 1715 _{Dimer}
Acrylsäure	1780 / 1763	1781 _{Monomer} / 1765 _{Monomer} / 1730 _{Dimer}
Isobutyraldehyd	1752	1752
Isobuttersäure	1777	1779 _{Monomer} / 1729 _{Dimer}
Essigsäure	1799 / 1778	1799 / 1778 (bei 200 °C)
Aceton	1739	1740 (bei 150 °C)

Tab. 8-2 Ungefähre Bandenlagen der OH-Schwingungen von Festkörpern in cm^{-1} .

Kristall- oder konstitutionelles Wasser bzw. Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen [16]	H-verbrückte Oberflächen-OH-Gruppen [16] oder physisorbiertes Wasser
3220 _{Valenzschwingung}	3650 – 3200 _{Valenzschwingung}
1414 _{Deformationsschwingung}	1625 _{Deformationsschwingung}

Tab. 8-3 Ungefähre Lagen der Coke-Banden in cm^{-1} (vgl. Kapitel 3.4.1).

Bandenlage	Zuordnung
1850	C=O-Schwingung anhydrid. Verb. [93] oder C=C-Schwingung in Allenen
1780	C=O-Schwingung
1745	C=O-Schwingung
1600 _{breit}	C=C-Valenzschwingung (nach [64]: 1640 bis 1545 cm^{-1})

Die Banden im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich sind in den Kapiteln 3.2.4 auf Seite 24 ff. und 3.2.5 auf Seite 27 ff. beschrieben. Bandenlagen von Oberflächenspezies des Acroleins kann man der Tab. 3-1 auf Seite 46 entnehmen. Acrylatbanden sind in der Tab. 8-4 auf Seite 135 zusammengefasst. Adsorbate von Methacrolein und Methacrylsäure werden im Kapitel 3.4.3 auf Seite 50 f. und speziell in der Tab. 3-2 auf Seite 51 erläutert. CO_2 zeigt eine Doppelbande bei 2365 und 2325 cm^{-1} .

8.1 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Unabhängig von dem Sondenmolekül treten im Bereich der Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungen bei ca. 2118, 2045 und 1933 cm^{-1} Banden negativer Intensität auf, wenn der Katalysator reduziert wird [16], [20], [26]. Die Bandenintensität korreliert dabei, sofern nicht anders erwähnt, mit den Beobachtungen im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich.

8.1.1 Methacrolein

Betrachtet man die CO_2 -Produktion beim Zudosieren der jeweiligen Reaktionsgas-mischung, so kann man deutliche Unterschiede feststellen. Wenn Methacrolein mit O_2 auf den Katalysator gegeben wird, so stellt sich die höchste CO_2 -Menge ein. Sie bleibt auch konstant erhalten. Die Aufgabe von Methacrolein alleine bewirkt ebenfalls eine leichte CO_2 -Produktion, die aber rasch wieder absinkt. Dies zeigt, daß das Methacrolein mit geringen Mengen Oberflächensauerstoff reagieren kann. Bei der Methacrolein / H_2O -Mischung wird am Anfang etwas Methacrolein total oxidiert, was sich in einer kurzfristigen CO_2 -Entwicklung manifestiert. Anschließend verschwinden die CO_2 -Banden wieder vollständig, was dafür spricht, daß der verfügbare Sauerstoff bereits innerhalb weniger Sekunden von der Katalysatoroberfläche geholt wurde. Die etwas verzögert erfolgende Wasserzufuhr verändert an diesem Zustand nichts. Bei der Behandlung mit Methacrolein / O_2 / H_2O erfolgt zunächst, genau wie bei dem Versuch mit O_2 alleine, eine deutliche CO_2 -Entwicklung. Die verzögert erfolgende H_2O -Zufuhr sorgt aber dann für eine Verminderung der CO_2 -Produktion. Hieraus könnte man den selektivitäts-steigernden Einfluß des Wasserzusatzes ableiten. Letztendlich kann aber auch einfach die Zufuhr von Wasserdampf in N_2 als Trägergas dafür sorgen, daß der CO_2 -Volumen-anteil abnimmt, so daß dieser Effekt vorgetäuscht wird. Bei allen Versuchen erfolgt ein Anstieg der Basislinie, der mit einer Reduktion des Katalysators in Verbindung gebracht werden kann [97]. In Kapitel 8.5 wird beschrieben, daß während der Behandlung des Mischoxidkatalysators mit H_2 ebenfalls ein Anstieg der Basislinie erfolgt. Diese Beobachtung stützt die Zuordnung dieses Anstieges zu einer Reduktion des Katalysators. In [79] wird bei der Untersuchung von Katalysatorpreßlingen eine Verminderung der Durchlässigkeit über 1300 cm^{-1} beschrieben und durch eine Reduktion des Kataly-

sators erklärt. Hierbei handelt es sich um den gleichen Effekt, da der Basislinienanstieg ja nichts anderes als eine verstärkte Absorption in diesem Bereich darstellt. Lediglich im Falle der Behandlung mit Methacrolein / O₂ ist dieser Anstieg schwächer ausgebildet als bei den übrigen Versuchen.

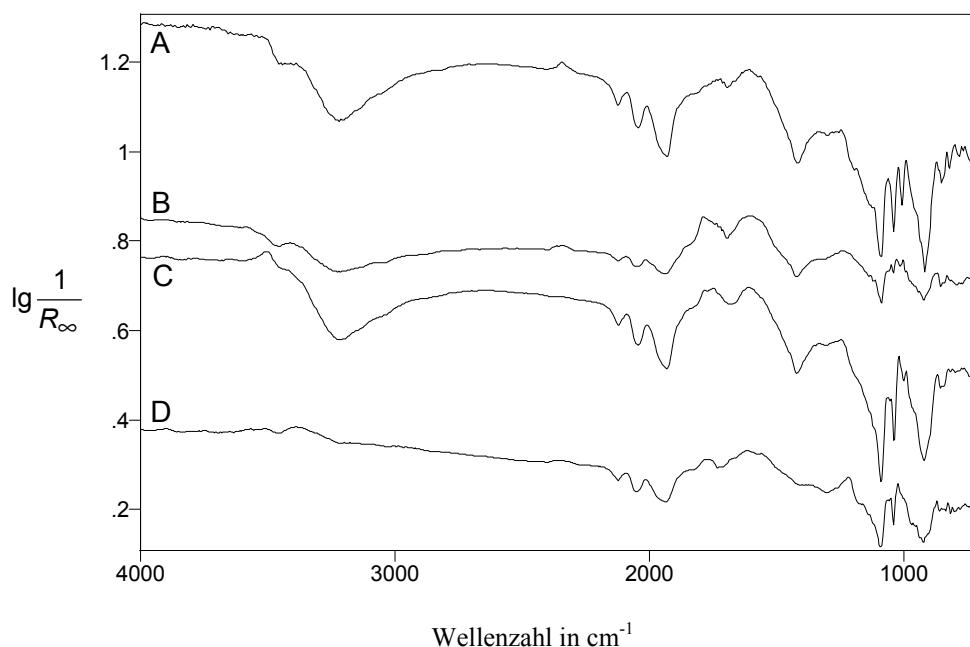


Abb. 8-1 Differenzspektren zwischen Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 5 % Methacrolein in N₂, B: 5 % Methacrolein / 15 % O₂ in N₂, C: 5 % Methacrolein / 15 % H₂O in N₂, D: 5 % Methacrolein / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei dieser Versuchsreihe zeigen sich bis auf den Versuch mit Methacrolein alleine unter allen Bedingungen in etwa vergleichbare Adsorbatbanden. Bei Methacrolein ohne weitere Zusätze läßt sich im Bereich der C=O-Schwingungen bei 1730, 1718 und 1704 ein Dreierpeak beobachten, der von adsorbierten Spezies stammen könnte. Da aber insbesondere die ersten beiden Banden nahezu mit den Gasphasenbanden des Methacroleins übereinstimmen, handelt es sich wahrscheinlich um eine geringfügige Schwankung der Gasphasenkonzentration des Aldehydes. Bei den anderen Reaktionsbedingungen ist im Bereich der C=O-Schwingungen eine Bande deutlich gegenüber den Gasphasen-C=O-Banden des Methacroleins von 1727 und 1717 cm⁻¹ nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben. Bei dem Versuch mit Methacrolein und O₂ findet sich eine Bande bei 1783 cm⁻¹, unter

Methacrolein und H_2O bei 1777 und 1743 cm^{-1} und bei Methacrolein mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ bei 1766 cm^{-1} . Letztere liegt nach $1,5\text{ h}$ unter Reaktionsgas bei 1781 cm^{-1} und hat an Intensität gewonnen. Gasförmige Methacrylsäure zeigt eine $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1764 cm^{-1} . Im Bezug auf das Methacrolein muß man bei der Betrachtung der Adsorbatbanden also davon ausgehen, daß durch die Adsorption eine Stärkung der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung erfolgt. Dies läßt sich mit einem Angriff an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung oder mit einem Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe begründen. In beiden Fällen würde nämlich ein Elektronenschub in die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung resultieren.

Zusätzlich zu den Banden im typischen $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbereich treten auch Banden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ auf. Sie sind sehr breit, so daß eine Zuordnung zu einer Wellenzahl nur schwer möglich ist. Bei den Versuchen mit H_2O oder O_2 alleine sind diese Adsorbatbanden sehr ähnlich. Ihr Maximum liegt in beiden Fällen bei 1588 cm^{-1} . Bei den Versuchen mit Methacrolein alleine und mit O_2 und H_2O treten die Maxima bei 1603 und 1554 cm^{-1} auf. Eine Zuordnung dieser Banden ist schwierig, da in diesem Bereich sowohl $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsschwingungen als auch OH -Deformationsschwingungsbanden auftreten können. Betrachtet man jedoch den Bereich der OH -Valenzschwingungen, so kann man, bis auf den Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, in allen anderen Fällen Banden negativer Intensität bei 3450 und 3220 cm^{-1} nachweisen. Dazu passen auch die Banden negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} , die in diesen Fällen ebenfalls auftreten. Aufgrund von Beobachtungen, die im Rahmen von Temperaturrampen an Katalysatoren gemacht wurden (vgl. Kapitel 8.11), kann man davon ausgehen, daß die beiden Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} einen Verlust von Kristallwasser oder konstitutionellem Wasser anzeigen. Die erste Bande wird dabei von einer OH -Valenzschwingung, die zweite von einer OH -Deformationsschwingung verursacht. Nach Mestl et al. [16] sind exakt diese Banden Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen zugeordnet. Bei den folgenden Auswertungen werden diese Banden immer einem Verlust von konstitutionellem Wasser zugeordnet. Man muß sich aber stets darüber im klaren sein, daß auch die vom Mestl et al. vorgeschlagene Zuordnung zutreffen kann. Die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} spricht für das Verschwinden von molekular adsorbiertem Wasser. Nach [71] liegen die Valenz- und Deformationsschwingungsbanden physisorbierten Wassers auf einem Bi-Mo-Si-Katalysator bei 3320 und 1625 cm^{-1} . Adsorbiertes Wasser auf $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ -Katalysatoren zeigt Banden bei 3440 cm^{-1} und

1629 cm^{-1} [26]. Eine Bande von molekular adsorbiertem Wasser bei 1630 cm^{-1} und eine breite Bande bei 3650 bis 3200 cm^{-1} , die von H-gebundenen OH-Gruppen und adsorbiertem Wasser verursacht werden, lassen sich nach [16] auf MoO_3 nachweisen. Im folgenden wird immer nur der Begriff Oberflächenhydroxylgruppen verwendet. Hiermit kann aber genauso molekular adsorbiertes Wasser gemeint sein. Im OH-Deformations-schwingungsbereich ist aufgrund der Adsorbatbanden keine in der Literatur beschriebene korrespondierende Bande negativer Intensität zu erkennen. Bei dem Versuch mit O_2 / H_2O finden sich keine Banden negativer Intensität im OH-Schwingungsbereich. Statt dessen treten hier bei 3500 und 3400 cm^{-1} Banden auf, die auf eine vermehrte Aufnahme von Wasser durch den Katalysator hinweisen. Hierbei handelt es sich jedoch vermutlich um einen Meßfehler, da bei dem analogen Versuch im Rahmen der Untersuchung des Temperaturverhaltens (vgl. Kapitel 8.3.1) auch Banden negativer Intensität auftreten. Im Falle des Versuches mit H_2O alleine findet man neben den Banden negativer Intensität noch eine Bande bei 3500 cm^{-1} , was bedeuten würde, daß neben dem Kristallwasserverlust Oberflächenhydroxylgruppen gebildet werden können. Nach [84] findet man eine solche Bande auch bei der Adsorption von Acrolein auf einem V-Mo-Si-O-Katalysator. In beiden Fällen, bei denen H_2O in der Gasphase zugegen ist, kann man also vermuten, daß die breiten Banden bei ca. 1600 cm^{-1} zum Teil durch Oberflächenhydroxylgruppen oder adsorbiertes Wasser hervorgerufen werden. Ohne Gasphasenwasser kann zwar auch durch die Reaktion Wasser gebildet werden, da aber im OH-Valenzschwingungsbereich keine Hinweise auf OH-Banden zu finden sind, werden hier die Banden bei 1600 cm^{-1} wahrscheinlich durch C=C-Schwingungen hervorgerufen, die nach [93] für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zwischen 1640 und 1590 cm^{-1} liegen. Nach [72] können Banden bei 1580 bzw. 1510 cm^{-1} durch antisymmetrische Valenzschwingungen von Oberflächen-Carboxylaten der Methacrylsäure hervorgerufen werden. Nach [85] liegen diese Banden bei 1650 bis 1550 cm^{-1} . Die in diesem Absatz beschriebenen Banden könnten daher auch einer solchen Adsorbatform zugeordnet werden. Gegen diese Zuordnung spricht allerdings, daß die symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe, die nach [72] bei 1380 cm^{-1} und nach [85] bei 1440 bis 1360 cm^{-1} liegen sollte, nicht nachgewiesen werden kann. Wahrscheinlicher ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei den anderen Versuchen und aufgrund der Tatsache, daß diese breiten Banden im C=O- und im C=C-Valenzschwingungsbereich zum Teil auch bei der Spülung mit N_2 / O_2 erhalten bleiben, daß sie von undefinierten Depositionen, die man auch als Coke-Ablagerungen bezeichnen könnte, auf dem Katalysator

hervorgerufen werden. Nach [64] (vgl. Kapitel 3.4.1) finden sich Coke-Banden bei 1640 bis 1545 cm^{-1} .

Eine CO_2 -Entwicklung als Hinweis auf eine Grenzschichtbildung in unmittelbarer Nähe des Katalysators kann im Falle der Behandlung mit H_2O nicht nachgewiesen werden. Unter den anderen Reaktionsbedingungen erkennt man leichte CO_2 -Banden (2363 und 2338 cm^{-1}) bei dem Versuch mit O_2 / H_2O und etwas stärkere bei der Reaktionsmischung mit O_2 alleine. Bei dem Versuch mit Methacrolein ohne weitere Zusätze tritt ein Peak auf, dessen Form nicht zu den üblichen CO_2 -Banden paßt.

Von besonderem Interesse ist auch das Verhalten der Adsorbatbanden nach dem Umschalten der jeweiligen Reaktionsgasmischungen und dem Anstellen einer N_2 / O_2 Spülung. Adsorbate, die für eine Selektivoxidation in Frage kommen, sollten hierbei rasch desorbieren. Adsorbate, die fest auf dem Katalysator liegen bleiben, kommen dagegen nur für eine unselektive Verbrennung in Frage. Nach der Behandlung mit Methacrolein bleiben die Adsorbatbanden auch nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 mit nur schwach verminderten Bandenintensitäten erhalten. Es kommt lediglich zu einer kurzfristigen CO_2 -Entwicklung. Gleichzeitig werden die OH-Banden negativer Intensität intensiver. Dies bedeutet, daß der Verlust von konstitutionellem und adsorbiertem Wasser weiter fortschreitet. Die Adsorbatbanden sind zum Teil verschoben. Sie liegen jetzt bei 1782 und 1746 cm^{-1} im C=O-Schwingungsbereich. Damit sind sie gegenüber den Gasphasen-C=O-Banden des Methacroleins deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben. Bezüglich der Gasphasenbande der Methacrylsäure liegt eine Bande bei höheren, eine Bande bei niedrigeren Wellenzahlen. Dies könnte auf die Anwesenheit zweier Adsorbatspezies hinweisen. Bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist immer noch eine breite Bande mit Maxima bei 1594 und 1560 cm^{-1} vorhanden, wovon insbesondere der Bereich bei höheren $\tilde{\nu}$ wiederum von C=C-Schwingungen hervorgerufen werden könnte. Nach dem Abstellen der Reaktionsgasmischung und dem Spülen mit N_2 / O_2 sind die Adsorbatbanden auch im Falle der vorherigen Behandlung mit Methacrolein und O_2 immer noch zu erkennen. Sie verlieren nur langsam an Intensität. Auch hier sind die OH-Banden negativer Intensität intensiver geworden. Insbesondere die Bande bei 3450 cm^{-1} hat an Intensität gewonnen. Außerdem kann eine Feinstrukturierung der breiten C=C-Adsorbatbande bei 1625 cm^{-1} beobachtet werden, die allerdings durch eine Bande eines Deposites auf dem KBr vorgetäuscht wird. Die Bande bei 3450 cm^{-1} spricht neben dem Verlust von kon-

stitutionellem auch für eine Entfernung von adsorbiertem Wasser (vgl. oben). Nach der Behandlung mit Methacrolein und H_2O bewirkt das Umschalten auf Spülgas eine deutliche CO_2 -Produktion. Danach sind die Adsorbatbanden nahezu vollständig verschwunden. Nur noch bei 1620 cm^{-1} erkennt man eine schwache breite Bande. Die OH-Banden negativer Intensität sind intensiver geworden. Die Bande positiver Intensität, die unter Reaktionsgas bei 3500 cm^{-1} vorlag, ist jetzt verschwunden. Die Basislinie sinkt wieder ab. Bei dem Versuch mit O_2 und H_2O können nach dem Umschalten auf Spülgas ebenfalls praktisch keine Adsorbatbanden mehr nachgewiesen werden. Statt dessen entstehen hier die Banden negativer Intensität im OH-Valenzschwingungsbereich, die bei allen anderen Versuchen bereits unter Reaktionsgas ausgebildet waren. Zusätzlich kann man noch eine Bande negativer Intensität bei 1620 cm^{-1} nachweisen, die auch wieder durch eine Bande auf dem KBr vorgetäuscht wird. Bei allen Versuchen sinkt nach dem Umschalten auf das Spülgas die Basislinie ab, was mit einer Reoxidation des Katalysators erklärt werden kann. Wenn man diese Ergebnisse zusammenfaßt, so ergeben sich folgende Schlüsse: Fehlt Wasser in der Reaktionsgasmischung, bilden sich auf dem Katalysator Adsorbate, die auch unter N_2 / O_2 nicht desorbieren. Die Anwesenheit von H_2O in der Reaktionsgasmischung kann zwar die Ausbildung dieser Adsorbate nicht verhindern, sie bewirkt aber, daß sie rasch wieder desorbiert werden können. Um den Verlust von Kristallwasser oder konstitutionellem Wasser im Katalysator zu vermeiden, genügt es nicht, H_2O in der Gasphase anzubieten. Nur die Anwesenheit von O_2 und H_2O gemeinsam kann dies bewirken.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich in allen Fällen Banden negativer Intensität bei 1083 , 1034 und 910 cm^{-1} aus. Ist kein O_2 in der Reaktionsmischung vorhanden, sind diese Banden deutlich intensiver ausgeprägt als mit O_2 . Sie zeigen, daß durch die Reaktion mit dem Katalysator vor allem die P-O-, V=O und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppierungen angegriffen werden [27]. Bei der Behandlung mit Methacrolein alleine spielen auch noch die Mo=O-Gruppen eine Rolle, was man an einer Bande negativer Intensität bei 1003 cm^{-1} erkennt [27]. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 verlieren die Banden negativer Intensität an Intensität. Im Falle der vorherigen Behandlung mit Methacrolein und O_2 kann dagegen keine deutliche Veränderung der Bandenintensitäten beobachtet werden.

8.1.2 Acrolein

Bei der Aufgabe von Acrolein alleine findet lediglich eine vernachlässigbare CO₂-Produktion statt. Der Zusatz von O₂ zur Reaktionsgasmischung führt zu einer geringen CO₂-Entwicklung. Hier sieht man, daß die Totaloxidation des Acroleins selbst bei der Anwesenheit von O₂ deutlich schwächer ausgeprägt ist als bei Methacrolein. Bei dem Versuch mit Acrolein / H₂O läßt sich im Gegensatz zu dem Versuch mit Methacrolein zu keinem Zeitpunkt eine deutliche CO₂-Entwicklung nachweisen. Dies bedeutet, daß Acrolein mit dem anfänglich auf dem Katalysator verfügbaren Sauerstoff deutlich weniger totaloxidiert wird als Methacrolein. Bei dem Versuch mit O₂ / H₂O beobachtet man von Anfang an eine leichte CO₂-Produktion, die sich nicht mehr verändert. Bei allen Versuchen erfolgt ein Anstieg der Basislinie, was eine Reduktion des Katalysators anzeigt. Der Basislinienanstieg ist bei den beiden Versuchen ohne O₂-Zusatz am intensivsten ausgebildet. Unter O₂ / H₂O steigt die Basislinie bereits wesentlich weniger an. Der geringste Anstieg kann bei dem Versuch mit O₂ alleine beobachtet werden.

Unter allen Bedingungen treten Adsorbatbanden auf, die ein ähnliches Aussehen besitzen. Die intensivsten Adsorbatbanden lassen sich bei der Behandlung mit H₂O und mit Acrolein alleine nachweisen. Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen treten Banden bei 1749 cm⁻¹ unter Acrolein, bei 1765 cm⁻¹ für die Behandlung mit O₂ und für die Behandlung mit H₂O und O₂ / H₂O bei 1761 cm⁻¹ auf. Sie liegen, bis auf den Fall des Acroleins ohne weitere Zusätze, bereits sehr nahe an der Bandenlage von gasförmiger Acrylsäure (1781 und 1763 cm⁻¹). Gegenüber den C=O-Banden des gasförmigen Eduktes Acrolein (1731 und 1711 cm⁻¹) sind die Adsorbatbanden deutlich nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben. Auch hier kann man wieder einen Angriff an der C=C-Bindung oder einen Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffatoms postulieren. Da die Bandenlage aber bereits sehr nahe an den Bandenlagen der Acrylsäure liegt und man davon ausgehen kann, daß sich bereits eine Stufe ausgebildet hat, die der Acrylsäure sehr nahe kommt, ist die zweite Variante die wahrscheinlichere. Interessant ist im Gegensatz zu der Adsorption von Methacrolein, daß keine deutliche Verschiebung gegenüber der einen C=O-Bande der gasförmigen Acrylsäure bei 1763 cm⁻¹ beobachtet wird. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Carbonylgruppe bereits relativ gut ausgebildet und von der Adsorption relativ unbeeinflusst ist. Bei der Behandlung mit O₂ oder O₂ / H₂O zeigen sich, wie bereits erwähnt, Adsorbatbanden, die eine geringere Intensität

aufweisen als bei dem H₂O-Zusatz. Insbesondere bei dem Versuch mit O₂ / H₂O könnte man im Bereich der C=O-Schwingungen andeutungsweise zwei Banden erkennen, die mit den Gasphasen-C=O-Banden der Acrylsäure übereinstimmen, so daß hier eventuell eine Überlagerung von Gasphasen- und Adsorbatbanden vorliegt. Bei den Versuchen mit Acrolein alleine und mit O₂ sind im C=O-Bereich noch jeweils zwei Banden zu erkennen, die durch geringfügige Schwankungen der Gasphasenkonzentration des Acroleins hervorgerufen werden.

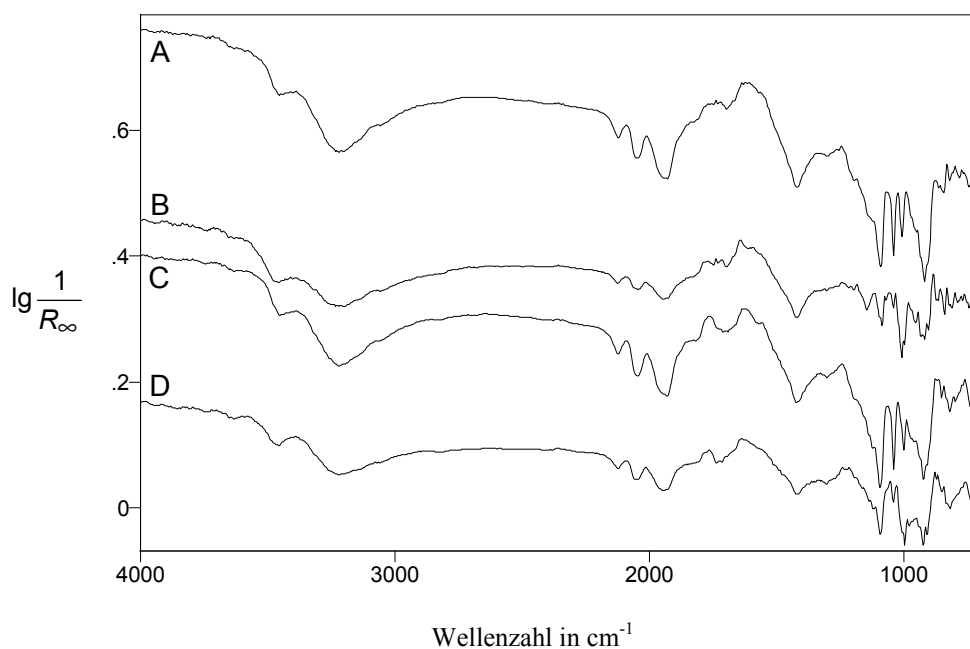


Abb. 8-2 Differenzspektren zwischen Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 5 % Acrolein in N₂, B: 5 % Acrolein / 15 % O₂ in N₂, C: 5 % Acrolein / 15 % H₂O in N₂, D: 5 % Acrolein / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Genau wie bei den Versuchen mit Methacrolein erkennt man auch hier zusätzlich zu den Banden im typischen C=O-Valenzschwingungsbereich Banden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$. Bei dem Versuch mit Acrolein alleine treten Maxima bei 1632, 1602 und 1557 cm⁻¹ auf, mit O₂ lassen sich Maxima bei 1638 und 1587 cm⁻¹ erkennen. Unter H₂O liegen die Maxima bei 1614 und 1553 cm⁻¹, unter O₂ / H₂O bei 1633 und 1556 cm⁻¹. Da diese Banden sehr breit sind und daher eine exakte Zuordnung zu einer Wellenzahl nur schwer möglich ist, kann man davon ausgehen, daß es sich in allen Fällen um die gleichen Banden handelt. Verursacht werden können die Banden bei höherer $\tilde{\nu}$, wie bereits

im Kapitel 8.1.1 beschrieben, sowohl von einer C=C-Doppelbindungsschwingung als auch von einer OH-Deformationsschwingung. Da bei allen Versuchen jedoch keine Banden im OH-Valenzschwingungsbereich um 3500 cm^{-1} auftreten, sollten sie in diesem Falle von C=C-Schwingungen hervorgerufen werden. Bei der Adsorption von Acrolein auf $\text{CoMoO}_4 + \text{MoO}_3$ oder $\text{CoMoO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ sollte nach [72] eine C=C-Bande bei 1615 cm^{-1} resultieren, nach [79] eine Bande bei 1620 cm^{-1} auf einem V-Mo-O-Katalysator, was mit den hier gemachten Beobachtungen gut übereinstimmt. Für die Zuordnung der Bande bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ kommt eine antisymmetrische Valenzschwingung von Oberflächen-Carboxylaten der Acrylsäure nach Tab. 8-4 in Betracht. Da aber die symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe nicht beobachtet wird, ist diese Zuordnung fraglich. Das Fehlen dieser Bande kann aber auch an der Überdeckung mit der Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} liegen. Weitere Hinweise, daß eine solche Bande nicht unbedingt auftreten muß, lassen sich z. B. in Kapitel 8.4.4 finden.

Tab. 8-4 Bandenlagen der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung von Oberflächenacrylaten.

$\tilde{\nu}_{\text{antisymmetrisch}}$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{symmetrisch}}$ in cm^{-1}	Katalysator	Bedingung	Literatur
1560 bis 1520	1460 bis 1420	V-Mo-O / SiO_2	---	[73]
1570	1445	V-Mo-O	20 °C	[79]
1560 bis 1520	1460 bis 1445	V-Mo-Si-O	100 – 200 °C	[83]
1520	1445	V-Mo-Si-O	100 – 250 °C	[26]
1650 bis 1550	1440 bis 1360	Bandenlage von Carboxylaten [85]		

Unter allen Versuchsbedingungen kann man Banden negativer Intensität im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3450 und 3200 cm^{-1} und im OH-Deformationsschwingungsbereich bei 1414 cm^{-1} beobachten. Dies spricht für einen Verlust von konstitutionellem und adsorbiertem Wasser bzw. Oberflächenhydroxylgruppen. Die durch den Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen normalerweise auftretende, hier aber fehlende Bande negativer Intensität im Deformationsschwingungsbereich bei ca. 1600 cm^{-1} wird durch die Adsorbatbanden überdeckt. Lediglich bei der Behandlung mit Acrolein / H_2O bildet sich unter Reaktionsgas bei 3500 cm^{-1} eine Bande im OH-Valenzschwingungsbereich aus.

Schaltet man von Acrolein zunächst auf N_2 und kurz darauf auf N_2 / O_2 um, so stellt man fest, daß die Adsorbatbanden nur minimal an Intensität verlieren. Die O_2 -Zufuhr bewirkt eine CO_2 -Produktion, die rasch wieder abklingt. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 finden sich Adsorbatbanden bei 1778, 1736, 1632, 1596 und 1559 cm^{-1} . Die Adsorbatbanden sind also nahezu unverändert vorhanden. Die Bande bei der höchsten $\tilde{\nu}$ war vermutlich schon während der Behandlung mit Acrolein vorhanden, ging aber in den Banden des gasförmigen Acroleins unter. Stellt man bei dem Versuch mit O_2 das Acrolein aus, so geht die CO_2 -Produktion langsam zurück. Die Adsorbatbanden bleiben nahezu unverändert erhalten. Neben einer $C=O$ -Bande bei 1784 cm^{-1} bleibt auch bei ca. 1740 cm^{-1} eine Bande bestehen. Nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ zeigen die Banden keine Veränderung im Vergleich zu der Lage unter Reaktionsgas. Die bei der Behandlung mit Acrolein / H_2O ausgebildete Bande bei 3500 cm^{-1} verschwindet wieder unter N_2 / O_2 . Unmittelbar nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 wird kurzfristig vermehrt CO_2 gebildet. Die breite Adsorbatbande bei 1600 cm^{-1} ist im wesentlichen noch vorhanden. Anstelle der $C=O$ -Bande bei 1762 cm^{-1} sind zwei schwache Banden bei 1782 und 1743 cm^{-1} entstanden. Der Versuch mit O_2 / H_2O liefert eine ähnliche Beobachtung. Hier wird bei dem Umschalten auf N_2 / O_2 zwar keine vermehrte CO_2 -Produktion beobachtet, jedoch läßt sich hier die $C=O$ -Bande gar nicht mehr nachweisen. Lediglich die Adsorbatbanden im $C=C$ - oder Carboxylatbereich sind noch vorhanden. Sie nehmen auch während der anschließenden Spülung nicht signifikant ab, so daß man davon ausgehen muß, daß es sich im wesentlichen um Coke-Ablagerungen auf dem Katalysator handelt. Im Bereich der OH-Banden kann man bei allen vier Versuchen eine Intensivierung der Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} beobachten, während die anderen Banden erhalten bleiben. Eine Ausnahme stellt der Versuch dar, bei dem die Behandlung mit Acrolein, O_2 und H_2O erfolgte. Hier läßt sich nach dem Umschalten auf Spülgas nämlich nur noch eine sehr intensive Bande bei 3450 cm^{-1} beobachten, während bei 3220 und 1414 cm^{-1} die Banden nicht mehr nachweisbar sind. Auch hier kann man also von einem vermehrten Verschwinden von Oberflächenhydroxylgruppen ausgehen. Im Deformationsschwingungsbereich bei ca. 1600 cm^{-1} lassen sich zum Teil schwache Bandendeformationen erkennen. Allerdings ist es dort sehr schwer, zwischen Banden positiver Intensität, hervorgerufen durch Adsorbate und Banden negativer Intensität, hervorgerufen durch einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen, zu unterscheiden. Die Basislinie wird in allen Versuchen durch das Umschalten auf N_2 / O_2 wieder abgesenkt.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Banden treten eine Reihe von Banden negativer Intensität auf. Diese liegen bei 1085, 1034, 1003 und 910 cm^{-1} und lassen sich P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen zuordnen [27], die also im Verlauf der Katalyse abnehmen. Die Banden sind bei den beiden Versuchen ohne O_2 -Zusatz am intensivsten ausgebildet. Bei den Versuchen mit O_2 -Zusatz weisen sie insgesamt eine geringere Intensität auf. Auffallend ist, daß die V=O-Bande nahezu verschwunden ist, während die Mo=O-Bande nur geringfügig weniger intensiv auftritt als bei den Versuchen ohne O_2 -Zusatz. Dies bedeutet, daß die V=O-Gruppen deutlich besser regeneriert werden können bzw. in Anwesenheit von Gasphasensauerstoff weniger angegriffen werden. Die Anzahl der Mo=O-Gruppen, die an der Katalyse beteiligt sind, ist dagegen unabhängig von der Anwesenheit von Gasphasensauerstoff. Im Vergleich mit der Versuchsreihe unter Methacrolein (vgl. Kapitel 8.1.1) fällt auf, daß dort nur im Falle der Behandlung mit Methacrolein alleine eine Beteiligung der Mo=O-Gruppen nachgewiesen werden kann. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 werden die Metall-Sauerstoff-Banden wieder regeneriert. Im Falle der vorherigen Behandlung mit O_2 -Zusatz geschieht dies vollständig. Ansonsten werden die Banden nicht komplett regeneriert. Lediglich die Mo=O-Bande wird nahezu vollständig zurückgebildet.

8.1.3 Methacrylsäure

Wenn Methacrylsäure alleine auf den Katalysator gegeben wird, beobachtet man zunächst eine deutliche CO_2 -Entwicklung, die dann wieder auf nahezu Null zurückgeht. Dies bedeutet, daß die Methacrylsäure mit dem Katalysatorsauerstoff ohne Gegenwart von Gasphasensauerstoff totaloxidiert werden kann. Die gleiche Beobachtung kann man auch bei H_2O -Zusatz machen. H_2O alleine bewirkt also keine Veränderung bezüglich des Oxidationsverhaltens. Die Behandlung des Katalysators mit Methacrylsäure / O_2 führt zu einer deutlich höheren CO_2 -Produktion. Der Versuch mit Methacrylsäure / O_2 / H_2O zeigt, genau wie bei dem Methacrolein, daß Wasser eine Steigerung der Selektivität bewirkt. Im Gegensatz zu dem Versuch mit O_2 alleine ist hier die CO_2 -Produktion deutlich vermindert. Sie bleibt während der Beobachtung konstant. Die Basislinien steigen bei den Versuchen ohne O_2 -Zusatz deutlich höher an als bei den anderen beiden Versuchen. Interessanterweise sind auch die Banden negativer Intensität im OH-Valenzschwingungsbereich bei den Versuchen ohne O_2 -Zusatz intensiver ausgebildet.

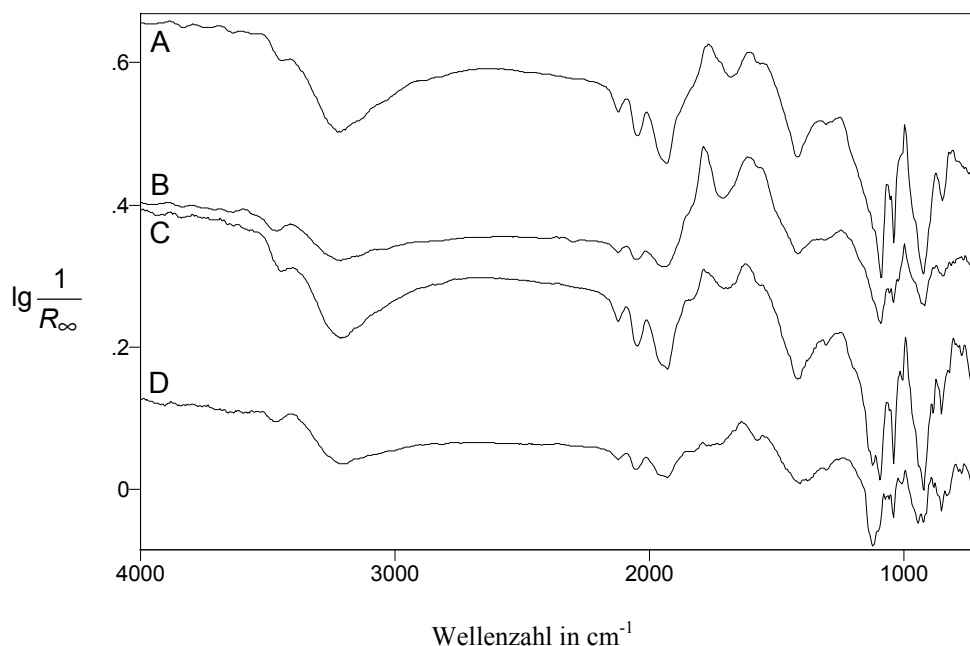


Abb. 8-3 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Methacrylsäure in N_2 , B: 2 % Methacrylsäure / 15 % O_2 in N_2 , C: 2 % Methacrylsäure / 15 % H_2O in N_2 , D: 2 % Methacrylsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei allen untersuchten Adsorptionsbedingungen treten deutliche Adsorbate auf. In allen Fällen können mehrere Bereiche der Adsorbatbanden identifiziert werden. Bei der Adsorption von Methacrylsäure alleine finden sich neben einer Bande bei 1765 cm^{-1} , die von $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen einer Adsorbatform hervorgerufen werden sollten, auch wieder recht breite Banden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$. Ihre Maxima liegen bei 1591 und 1534 cm^{-1} (Zuordnung vgl. unten). Die Lage der $\text{C}=\text{O}$ -Bande befindet sich sehr nahe an dem Wert der gasförmigen Methacrylsäure (1761 cm^{-1}). Dies läßt darauf schließen, daß die Adsorption ohne große Beeinflussung der Carbonylgruppe erfolgt. Die $\text{C}=\text{O}$ -Banden bei den anderen Versuchen sind gegenüber der Gasphasenmethacrylsäure deutlich nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben. Bei der Zudosierung von O_2 oder H_2O liegt eine Bande bei 1781 cm^{-1} , bei dem Versuch mit O_2 / H_2O bei 1785 cm^{-1} . Die Verschiebung nach höheren $\tilde{\nu}$ und die damit verbundene Bindungsstärkung der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe kann wieder entweder mit einem Angriff an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung oder durch den Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes am Carbonylkohlenstoffatom erklärt werden.

Wie bereits oben erwähnt, finden sich noch weitere Adsorbatbanden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$. Sie weisen recht breite Banden auf. Ihre Maxima liegen unter Methacrylsäure alleine bei 1591 und 1534 cm^{-1} . Unter H_2O und $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ sehen diese Banden sehr ähnlich aus. Es finden sich Maxima bei 1615 und 1552 cm^{-1} (H_2O) bzw. 1633 und 1550 cm^{-1} ($\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$). Bei dem Versuch mit O_2 ist die Bande bei 1604 cm^{-1} deutlich ausgebildet. Nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist aber nur noch eine Schulter zu erkennen, die bei deutlich höheren $\tilde{\nu}$ liegt als die Banden der anderen Versuche. Die Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ könnte durch OH-Deformationsschwingungen verursacht werden. Da sich aber im Valenzschwingungsbereich keine entsprechenden Banden finden lassen, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier um C=C-Banden handelt. Unter Berücksichtigung der Zuordnungen der Literatur [72] und [85] kann es sich bei der Bande bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ um Oberflächencarboxylate handeln (vgl. Kapitel 8.1.1). Interessanterweise wären diese bei dem Versuch mit O_2 dann nicht oder deutlich geringer vorhanden. Da die zugehörige symmetrische Schwingung dieser Spezies aber auch hier wieder fehlt, ist diese Zuordnung nicht sicher. Im OH-Valenzschwingungsbereich treten bei 3460 und 3220 cm^{-1} bei allen Versuchen Banden negativer Intensität auf (Zuordnung vgl. Kapitel 8.1.1). Die zugehörige Bande negativer Intensität im Deformationsschwingungsbereich läßt sich für das konstitutionelle Wasser bei 1408 cm^{-1} nachweisen. Sie ist bei dem Versuch mit O_2 und H_2O -Zusatz sehr schwach ausgebildet. Bei den Oberflächenhydroxylgruppen wird eine solche Bande durch die Überlagerung mit den Adsorbatbanden nicht sichtbar.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Acrolein und Methacrolein treten hier das erste Mal deutliche Unterschiede in den relativen Intensitäten der einzelnen Adsorbatbanden je nach den Versuchsbedingungen auf. Daß die Intensitäten unabhängig voneinander sind, läßt darauf schließen, daß die Banden von verschiedenen Adsorbatformen hervorgerufen werden. Die C=O-Bande ist bei dem Versuch mit O_2 am intensivsten ausgebildet. Ihre relative Intensität nimmt dann von Methacrylsäure alleine über den Versuch mit H_2O ab, um schließlich bei dem Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ nur noch ganz schwach vorhanden zu sein. Die vermeintliche Carboxylatbande ist bei dem Versuch mit Methacrylsäure alleine am intensivsten sichtbar, in Gegenwart von H_2O und $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ schwächer und, wie bereits erwähnt, im Falle des Zusatzes von O_2 nicht mehr vorhanden, oder zumindest deutlich nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben.

Während der Behandlung des Katalysators mit Methacrylsäure und O_2 nimmt die Intensität der Adsorbatbanden deutlich zu. Zwischen den Messungen nach 1,5 und 2,5 Stunden ist dieser Zuwachs nicht mehr so stark ausgeprägt, so daß sich ein Sättigungszustand einstellt. Mit fortschreitender Intensitätszunahme wird auch die Schulter an der Bande bei 1604 cm^{-1} im Verhältnis immer schwächer. Bei dem Versuch mit H_2O läßt sich während der Behandlung mit dem Reaktionsgas ein Anstieg der Bandenintensität bei 1781 cm^{-1} beobachten, während die anderen Banden keine Veränderung ihrer Intensität zeigen. Außerdem entsteht eine Bande bei 3500 cm^{-1} im OH-Valenzschwingungsbereich, die beim Umschalten auf N_2 / O_2 wieder verschwindet. Unter O_2 / H_2O gewinnt lediglich die C=O-Bande leicht an Intensität.

Nach dem Abschalten der Methacrylsäure und dem Umschalten auf N_2 ist die Bande bei 1534 cm^{-1} sofort verschwunden bzw. nur noch als Schulter zu erkennen. Dies kann aber auch damit zusammenhängen, daß sofort eine weitere starke Intensitätszunahme der Banden negativer Intensität sowohl im OH-Valenzschwingungsbereich als auch im OH-Deformationsschwingungsbereich bei 1414 cm^{-1} zu beobachten ist, was insbesondere diese Adsorbatbande beeinflusst. Die anderen Banden bleiben zunächst unverändert erhalten. Beim Umschalten auf N_2 / O_2 brennen die Adsorbate unter CO_2 -Entwicklung ab. Danach lassen sich keine Adsorbate mehr finden. Die Intensivierung der OH-Banden schreitet weiter voran. Auffällig ist bei diesem Versuch, daß die Basislinie praktisch keine Absenkung erfährt. Bei dem Versuch mit O_2 bleiben nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 die Adsorbatbanden im wesentlichen bestehen. Lediglich die Schulter an der Bande bei 1604 cm^{-1} nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist jetzt nicht mehr nachweisbar. Dies spricht dafür, daß es sich bei dieser Schulter um eine Bande eines Oberflächenmethacrylates gehandelt hat. Im Bereich der OH-Banden erfolgt insbesondere bei der Bande bei 3460 cm^{-1} ein Intensitätszuwachs. Die Basislinie erfährt nur eine schwache Absenkung. Beim Umstellen auf N_2 / O_2 läßt sich nach der Behandlung mit Methacrylsäure und H_2O weder eine deutliche CO_2 -Produktion beobachten, noch ein sofortiges Verschwinden aller Adsorbatbanden. Die OH-Bande bei 3500 cm^{-1} ist verschwunden. Die Bande bei 1552 cm^{-1} läßt sich nur noch als Schulter nachweisen. Im Bereich der OH-Valenzschwingungen wird die Bande negativer Intensität bei 3460 cm^{-1} intensiver. Die C=O-Bande ist mit unveränderter Intensität vorhanden. Die Basislinie sinkt ab. Nach der Behandlung mit O_2 / H_2O bewirkt das Umschalten auf N_2 / O_2 keine Intensitätsverminderung der Adsorbatbanden. Auch nach der 1,5stündigen Spülung sind die Banden noch alle in der glei-

chen Intensität vorhanden, so daß sie vermutlich von Coke-Banden hervorgerufen werden. Die Basislinie sinkt deutlich ab. Außerdem kann, wie bereits bei der Versuchsreihe mit Acrolein, im OH-Schwingungsbereich nur noch eine deutlich intensivere Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} nachgewiesen werden. Weitere OH-Banden sind nicht zu erkennen. Insbesondere lassen sich bei ca. 1600 cm^{-1} keine Banden negativer Intensität beobachten. Sie werden vermutlich auch hier wieder von Adsorbatbanden überdeckt.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich unter den jeweiligen Reaktionsmischungen Banden negativer Intensität bei 1083 , 1033 und 916 cm^{-1} , die für einen Verlust von P-O-, V=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen sprechen [27]. Hinweise auf die Beteiligung von Mo=O-Gruppen lassen sich im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit Acrolein keine finden. Bei den Versuchen ohne O_2 -Zusatz sind die Banden intensiver als bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff. Durch die Behandlung mit O_2 verlieren die Banden bei allen Versuchen an Intensität. Die Regeneration der Strukturen erfolgt bei den Versuchen, bei denen schon während der Behandlung mit Reaktionsgas O_2 zugegen war, etwas weniger als im Fall der Vorbehandlung ohne O_2 .

8.1.4 Acrylsäure

Bezüglich der CO_2 -Produktion zu Beginn der Reaktionsgasaufgabe lassen sich bei den Versuchen mit Acrylsäure genau die gleichen Beobachtungen machen, wie mit Methacrylsäure. Eine zusätzliche Beobachtung ist bei dem Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ möglich. Hier erfolgte die Wasserzufuhr etwas verzögert gegenüber der Acrylsäureaufgabe. Dadurch wird die CO_2 -Entwicklung im Moment der H_2O -Aufgabe auf ein geringeres Niveau reduziert. Als Erklärung dürfte hier, genau wie bei Methacrolein, die Verringerung des Volumenanteils des CO_2 durch die zusätzlichen Gase dienen. Die Basislinie erfährt bei allen Behandlungen mit den Reaktionsgasen einen Anstieg, der bei den Versuchen ohne O_2 -Zusatz besonders stark ausgeprägt ist, was für eine Reduktion des Katalysators spricht.

Bei der Adsorption von Acrylsäure unter verschiedenen Bedingungen lassen sich ganz andere Beobachtungen machen als bei der Adsorption von Methacrylsäure. Eine Adsor-

batbande im C=O-Valenzschwingungsbereich kann weder für den Versuch mit O₂ alleine noch für den Versuch mit O₂ / H₂O nachgewiesen werden. Lediglich unter Acrylsäure alleine und unter Acrylsäure / H₂O treten in diesem Bereich Adsorbatbanden auf. Für den ersten Fall sind sie bei 1773 und 1745 cm⁻¹ zu finden, für den zweiten Fall bei 1764 cm⁻¹. Die Adsorbatbanden liegen damit in etwa bei gleichen oder niedrigeren $\tilde{\nu}$ als die Gasphasen-C=O-Banden der Acrylsäure (1780 und 1763 cm⁻¹). Dies läßt darauf schließen, daß die Adsorption entweder, im Falle der Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$, am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe erfolgt oder aber die Carbonylgruppe, im Falle der gleichbleibenden $\tilde{\nu}$, an der Adsorption nicht beteiligt ist. Die Anwesenheit von Sauerstoff verhindert die Ausbildung dieser Adsorbatform. Bei dem Versuch mit O₂ treten aufgrund geringfügiger Gasphasenkonzentrationsschwankungen Banden schwach negativer Intensität der gasförmigen Acrylsäure auf.

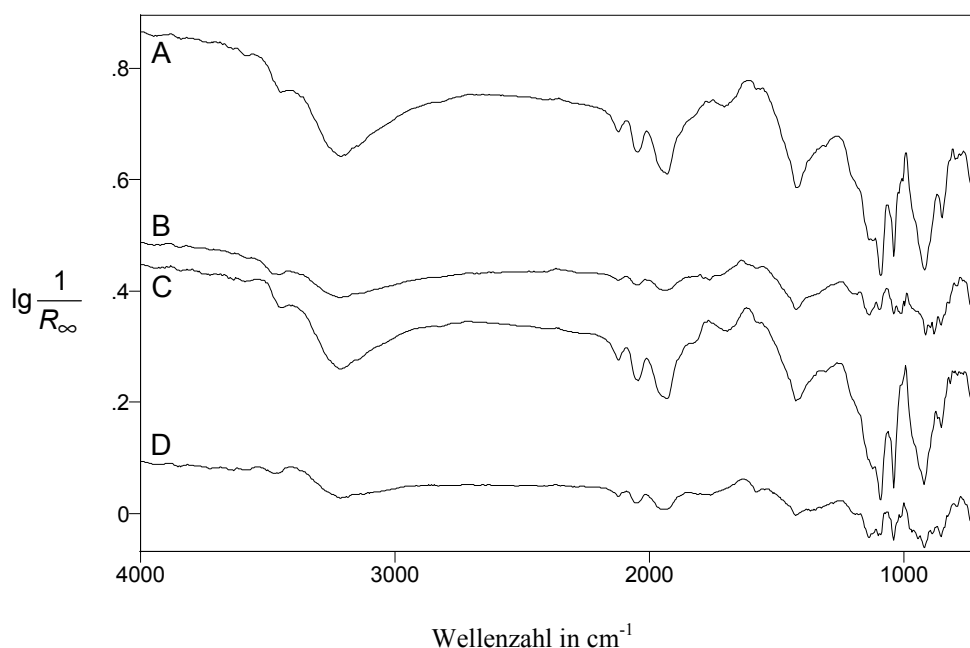


Abb. 8-4 Differenzspektren zwischen Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 2 % Acrylsäure in N₂, B: 2 % Acrylsäure / 15 % O₂ in N₂, C: 2 % Acrylsäure / 15 % H₂O in N₂, D: 2 % Acrylsäure / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im Gegensatz zu den Banden im C=O-Valenzschwingungsbereich, die nur bei bestimmten Versuchen nachweisbar sind, treten im C=C-Valenzschwingungsbereich und im Carboxylatschwingungsbereich wieder die bereits bekannten breiten Banden auf. Im

OH-Valenzschwingungsbereich können bei allen Versuchen Banden negativer Intensität bei 3450 und 3220 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die für eine Entfernung von Kristall- oder konstitutionellem Wasser ebenfalls typische Bande negativer Intensität im OH-Deformationsschwingungsbereich liegt bei allen Reaktionsbedingungen bei 1414 cm^{-1} , eine entsprechende Bande negativer Intensität von Oberflächenhydroxylgruppen wird von den Adsorbatbanden überlagert und kann daher nicht detektiert werden. Da bei keinem Versuch Banden positiver Intensität im OH-Valenzschwingungsbereich auftreten, müssen die beiden Banden bei 1598 cm^{-1} (Acrylsäure alleine) und bei 1634 cm^{-1} (O_2) C=C-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Auch wenn H_2O in der Gasphase anwesend ist, lassen sich keine OH-Banden im Valenzschwingungsbereich nachweisen, so daß die Banden bei 1605 cm^{-1} (H_2O) und bei 1622 cm^{-1} (O_2 / H_2O) ebenfalls durch C=C-Valenzschwingungen hervorgerufen werden sollten [73]. Nach Tab. 8-4 können die Banden bei 1540 cm^{-1} (Acrylsäure alleine), 1548 cm^{-1} (O_2), 1554 cm^{-1} (H_2O) und 1526 cm^{-1} (O_2 / H_2O) antisymmetrische Valenzschwingungsbanden von Oberflächenacrylaten zugeordnet werden. Wie bereits im Kapitel 8.1.2 beschrieben, kann diese Zuordnung trotz der fehlenden symmetrischen Valenzschwingungsbanden der Carboxylatgruppe korrekt sein. Eine CO_2 -Produktion in unmittelbarer Nähe des Katalysators wird nicht beobachtet.

Bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine stellt sich im Bereich der C=O-Banden mit fortschreitender Behandlung mit dem Reaktionsgas immer deutlicher heraus, daß diese Bande bei 1744 cm^{-1} liegt. Diese deutliche Verschiebung gegenüber der gasförmigen Acrylsäure nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ spricht für eine Adsorbatform, bei der der Angriff über den Sauerstoff der C=O-Gruppe an der Acrylsäure erfolgt. Eine solche adsorbierte Acrylsäure zeigt nach [74] C=O- und C=C-Valenz- sowie C-H-Deformationsschwingungsbanden bei 1750, 1620 und 1420 cm^{-1} . Ähnlich wie bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine bildet sich die C=O-Bande auch bei dem Versuch mit H_2O immer deutlicher bei 1740 cm^{-1} aus, was unter diesen Bedingungen ebenfalls für einen Angriff an dem Sauerstoff der C=O-Gruppe spricht.

Bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine bewirkt das Umschalten auf N_2 / O_2 eine kurzfristig erhöhte CO_2 -Produktion. Sie pendelt sich dann auf einem niedrigeren Wert ein. Im Bereich der Adsorbate erkennt man einige Änderungen. Die Bande bei 1540 cm^{-1} ist nur noch als schwache Schulter nachweisbar. Außerdem erfährt die C=O-Bande bei

1744 cm^{-1} eine Verschiebung nach 1781 cm^{-1} . Diese Bande stimmt mit der höherfrequenten Bande der gasförmigen Acrylsäure überein, was darauf hindeutet, daß jetzt eine neue Adsorbatform entstanden ist, bei der die C=O-Gruppe nicht beeinflußt wird. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Methacrylsäure bleiben hier also Adsorbate erhalten und werden nicht auf einen Schlag abgebrannt. Bei dem Versuch mit O_2 entsteht nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 eine neue Bande bei 1790 cm^{-1} , die gegenüber den C=O-Banden der Acrylsäure nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben ist. Ansonsten kann nur eine leichte Intensitätsabnahme der anderen Banden beobachtet werden. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 nach der Behandlung mit Acrylsäure / H_2O wird wieder eine CO_2 -Produktion bewirkt. Die C=O-Bande wandert hier nach 1777 cm^{-1} , die Carboxylatbande verschwindet. Bei dem Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ hat das Umschalten auf N_2 / O_2 zur Folge, daß die Adsorbatbanden nur noch abgeschwächt nachweisbar sind. Eigentlich lassen sich keine richtigen Adsorbatbanden mehr detektieren. Die bei höheren $\tilde{\nu}$ entstehenden C=O-Banden können vermutlich wieder Coke-Ablagerungen auf dem Katalysator zugeordnet werden. Entscheidend ist jedoch, daß sie erst nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 entstehen. Die C=O-Banden, die unter den Reaktionsgasen vorliegen, sollten dagegen von wirklichen Adsorbaten hervorgerufen werden, da sie nach dem Umschalten sofort verschwunden sind. Im Bereich der OH-Banden negativer Intensität beobachtet man bei allen Versuchen eine Intensitätszunahme, was auf einen fortschreitenden Wasserverlust hinweist. Besonders ausgeprägt ist der Intensitätszuwachs der Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} , was auch für ein Verschwinden von Oberflächenhydroxylgruppen spricht, obwohl auch jetzt keine entsprechenden Banden im OH-Deformationsschwingungsbereich nachgewiesen werden können. Eine Ausnahme in dieser Versuchsreihe stellt wieder der Versuch dar, bei dem als Reaktionsgas Acrylsäure / $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ verwendet wurde. Hier läßt sich nämlich außer der intensiven Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 keine weitere OH-Bande beobachten, auch nicht im Deformationsschwingungsbereich.

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß in Gegenwart von O_2 im Reaktionsgemisch im C=O-Schwingungsbereich praktisch keine Banden nachgewiesen werden können. Auch die anderen Adsorbatbanden haben sehr geringe Intensitäten. Hier ergeben sich deutliche Unterschiede im Vergleich zu dem Adsorptionsverhalten von Methacrylsäure.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen lassen sich nur bei den beiden Versuchen ohne O₂-Zusatz in der Reaktionsgasmischung deutliche Banden negativer Intensität erkennen. Dies bedeutet, daß nur in diesem Fall die Heteropolysäurestruktur stark angegriffen wird. Die Adsorbate, die in den anderen beiden Fällen entstehen, greifen die Struktur des Katalysators nicht an. Die Banden liegen bei 1085, 1034 und 910 cm⁻¹ und deuten daher auf eine Beteiligung von P-O-, V=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen hin [27]. Interessanterweise werden hier, ebenso wie bei Methacrolein und Methacrylsäure und im Gegensatz zu Acrolein, die Mo=O-Gruppen nicht angegriffen, was ein Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Eduktmoleküle sein könnte. Die Behandlung mit N₂ / O₂ führt bei den beiden Versuchen, bei denen Banden ausgebildet sind, zu einer leichten Abschwächung der Bandenintensitäten. Die Struktur kann also nicht völlig regeneriert werden.

8.1.5 Essigsäure

Die Behandlung mit Essigsäure alleine liefert neben dem bereits bekannten CO₂ auch deutliche Mengen an CO, erkennbar an den beiden Banden bei 2164 und 2136 cm⁻¹. Sowohl CO₂ als auch CO entstehen sofort nach der Reaktionsgasaufgabe und zeigen gleich intensive Banden. Während CO₂ wieder auf nahezu Null absinkt, bleibt CO auf einem konstanten Niveau erhalten. Hieraus kann man schließen, daß CO an anderen Zentren produziert wird als CO₂, bzw. daß für die CO₂-Produktion Katalysatorsauerstoff oder adsorbierter O₂ benötigt wird, der schnell verbraucht ist. Wenn der Katalysator mit Essigsäure / O₂ behandelt wird, kann man in erster Linie eine signifikant höhere CO₂-Entwicklung beobachten, die bestehen bleibt. Daneben werden auch wieder die CO-Banden sichtbar, allerdings nur sehr schwach. Dies bestätigt die Vermutung, daß für die CO₂-Produktion ein hochoxidierter Katalysator benötigt wird. Der Versuch mit H₂O liefert wiederum andere Ergebnisse: Zunächst wird, wie schon bei anderen Versuchen beobachtet, CO₂ gebildet, dessen Bandenintensitäten dann aber schneller als bei dem Versuch mit Essigsäure alleine wieder auf Null absinken. CO wird etwas verzögert gebildet, erlangt nicht ganz die Intensität der Banden, die bei dem Versuch mit Essigsäure alleine auftreten und sinkt relativ rasch wieder auf Null ab. Der H₂O-Zusatz hemmt also sowohl die CO- als auch die CO₂-Produktion. Werden O₂ und H₂O gemeinsam in der Gasphase zugeführt, läßt sich nach einer gewissen Zeit nur noch eine CO₂-

Produktion beobachten. Eine anfängliche CO-Produktion und anfänglich intensivere CO₂-Banden lassen sich auf die etwas verzögert erfolgende H₂O-Zufuhr zurückführen. Auch hier sorgt die H₂O-Zugabe also für ein Zurückdrängen der CO- und CO₂-Produktion. Bei dem Versuch mit Essigsäure alleine steigt die Basislinie am stärksten an, was mit einer Reduktion des Katalysators erklärt werden kann. Unter Essigsäure / H₂O fällt der Anstieg bereits deutlich geringer aus. In beiden Fällen, bei denen O₂ zugegen ist, kann nur noch ein sehr geringer Anstieg beobachtet werden.

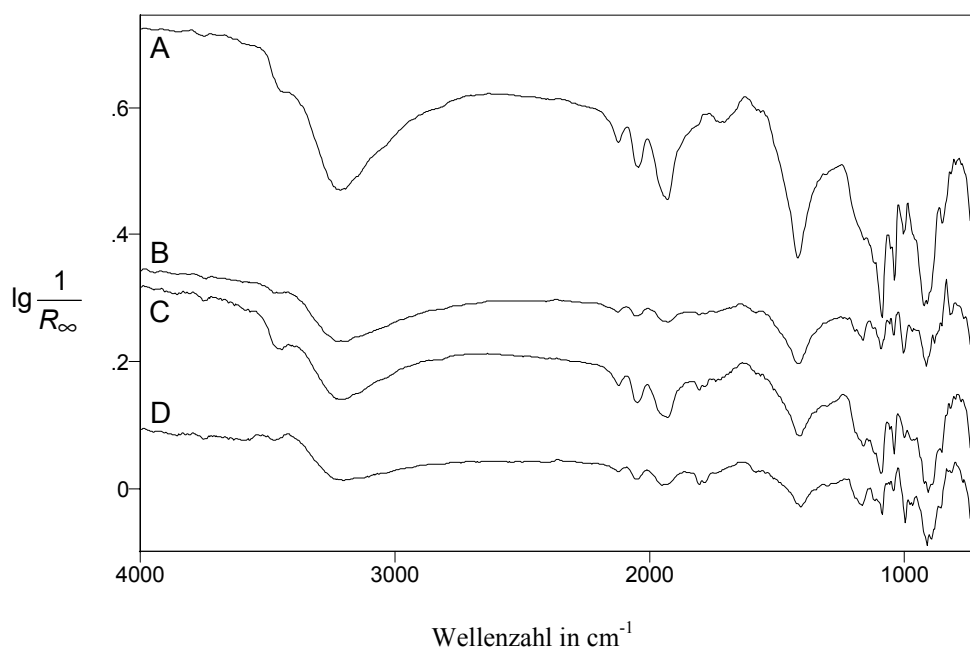


Abb. 8-5 Differenzspektren zwischen Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 2 % Essigsäure in N₂, B: 2 % Essigsäure / 15 % O₂ in N₂, C: 2 % Essigsäure / 15 % H₂O in N₂, D: 2 % Essigsäure / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei der Adsorption von Essigsäure lassen sich deutliche Adsorbatbanden nur nachweisen, wenn Essigsäure ohne Zusätze adsorbiert wird. Im C=O Valenzschwingungsbereich bildet sich hier eine Doppelbande mit Maxima bei 1780 und 1764 cm⁻¹, also bei deutlich niedrigeren $\tilde{\nu}$ als in der Gasphase (1799 und 1778 cm⁻¹), aus. Dies zeigt, daß die Adsorption unter Beteiligung der C=O-Gruppe erfolgt, deren Bindungsordnung geschwächt wird, was sich in einer Verschiebung der Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bemerkbar macht. Gleichzeitig könnte man hieraus vermuten, daß auch bei den Versuchen mit anderen Sondenmolekülen, bei denen unter Reaktionsgas bei 1780 und 1764 cm⁻¹ Ban-

den auftreten, zumindest ein Teil dieser Banden von adsorbierter Essigsäure hervorgerufen wird, die als Nebenprodukt anfällt. Gedämpft wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß die C=O-Banden mit fortschreitender Behandlung mit der Essigsäure nicht mehr nachweisbar sind. Bei den Versuchen mit O₂ und / oder H₂O lassen sich im C=O-Valenzschwingungsbereich keine Banden nachweisen. Insbesondere bei den beiden Versuchen mit H₂O-Zusatz treten jedoch Banden negativer Intensität im Bereich der Gasphasen-C=O-Banden der Essigsäure auf, was für eine Verarmung der Gasphase an Essigsäure in unmittelbarer Nähe des Katalysators spricht. Eine vermehrte CO₂-Produktion läßt sich aber nicht beobachten.

Auch bei dieser Versuchsreihe treten im Bereich der C=C-Valenzschwingungen oder der OH-Deformationsschwingungen breite Banden auf. Sie sind wieder bei dem Versuch mit Essigsäure alleine am deutlichsten ausgeprägt und finden sich bei 1613 cm⁻¹, mit O₂ bei 1638 cm⁻¹, mit H₂O bei 1632 cm⁻¹ und mit O₂ / H₂O bei 1620 cm⁻¹. Zwar liegt in der Essigsäure keine C=C-Doppelbindung vor, da sich im OH-Valenzschwingungsbereich aber keine Banden nachweisen lassen, sollte es sich bei diesen Banden um C=C-Doppelbindungsbanden handeln, die vermutlich von Coke-Ablagerungen auf dem Katalysator verursacht werden. Banden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ lassen sich nicht sicher nachweisen, da in diesem Bereich eine zum Teil recht intensive OH-Deformationsschwingungsbande negativer Intensität bei 1414 cm⁻¹ auftritt. Am ehesten kann man noch bei dem Versuch mit Essigsäure alleine eine Bande bei 1540 cm⁻¹ bzw. bei dem Versuch mit O₂ bei 1552 cm⁻¹ erkennen. Nach [85] könnte es sich hierbei wieder um die antisymmetrischen Valenzschwingungsbanden von Oberflächencarboxylaten handeln. Nach [20] zeigt ein an die Oberfläche eines TiO₂-geträgerten V₂O₅-Katalysators gebundenes Acetat Banden bei 1550 und 1445 cm⁻¹ sowie eine Schulter bei 1380 cm⁻¹. Im OH-Valenzschwingungsbereich erkennt man nur Banden negativer Intensität. Sie liegen bei 3460 und 3215 cm⁻¹. Während für die zweite Bande bei 1414 cm⁻¹ die korrespondierende Deformationsschwingungsbande vorliegt, fehlt diese für die erste Bande aufgrund der Überlagerung mit den Adsorbatbanden. Die OH-Banden negativer Intensität sind bei dem Versuch mit Essigsäure alleine am intensivsten. Interessanterweise ist ihre Intensität bei beiden Versuchen mit O₂-Zusatz (mit oder ohne H₂O-Zusatz) am geringsten. Bei der Behandlung mit Essigsäure / H₂O liegen die Intensitäten dagegen zwischen diesen beiden Extremfällen. Um die Entfernung des konstitutionellen Wassers zu vermindern ist also die Anwesenheit von O₂ nötig. Der Zusatz von Wasserdampf ist dagegen

ohne Bedeutung. Während der Behandlung mit Essigsäure und O_2 läßt sich eine leichte Abnahme von Kristallwasser mit fortschreitender Reaktionsdauer beobachten.

Bei dem Versuch mit Essigsäure alleine hat das Umschalten auf N_2 / O_2 eine deutliche CO_2 -Produktion zur Folge. Im $C=C$ -Schwingungsbereich ist die breite Bande immer noch nachweisbar. Im $C=O$ -Schwingungsbereich entsteht eine neue schwache Bande bei 1782 cm^{-1} , die eventuell Coke-Ablagerungen zugeordnet werden kann. Bei dem mit Essigsäure / H_2O behandelten Katalysator kann man eine deutliche CO_2 -Produktion beobachten, wenn auf N_2 / O_2 umgestellt wird. Danach sinkt der CO_2 -Wert wieder langsam ab. Dies kann mit einem Abbrand der Adsorbate erklärt werden. Zurück bleibt im Adsorbatbereich lediglich ein breiter Peak bei 1580 cm^{-1} . Bei beiden Versuchen, bei denen in der Reaktionsgasmischung O_2 anwesend war, lassen sich nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 keine Adsorbate mehr nachweisen. Die Anwesenheit von O_2 sorgt also bei diesem Sondenmolekül dafür, daß nur schwach gebundene Adsorbate auf dem Katalysator entstehen. In allen Versuchen dieser Meßreihe bewirkt das Umschalten von Reaktionsgas auf N_2 / O_2 ein Absinken der Basislinie, das einer Reoxidation des Katalysators entspricht. Die OH-Banden negativer Intensität werden alle intensiver. Eine besondere Intensivierung erfährt die Bande bei 3450 cm^{-1} . Wurde mit Essigsäure alleine vorbehandelt, entsteht zusätzlich bei 1600 cm^{-1} eine Einkerbung, in beiden Versuchen mit Anwesenheit von O_2 in der Gasphase eine Bande negativer Intensität bei 1620 cm^{-1} . Einkerbung bzw. Bande werden aber durch Banden von Ablagerungen auf dem KBr vorgetäuscht.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen erkennt man bei der Behandlung mit Essigsäure alleine die intensivsten Banden negativer Intensität. Die Banden bei 1081 , 1033 und 910 cm^{-1} weisen auf eine Beteiligung von P-O-, V=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Banden bei der Reaktion hin [27]. Eine schwächere Bande bei 1000 cm^{-1} zeigt, daß auch Mo=O-Gruppen in geringem Maße eine Rolle spielen [27]. Unter Essigsäure und H_2O finden sich die gleichen Banden mit insgesamt abgeschwächten aber gleichen relativen Intensitäten. Anders verhält es sich bei den beiden Versuchen mit O_2 -Zusatz. Hier weisen die Banden alle eine sehr geringe negative Intensität auf. Allerdings ist die Mo=O-Bande jetzt intensiver als die anderen. Der Gasphasensauerstoff sorgt also für eine gute Regenerierung aller Banden mit Ausnahme der Mo=O-Bande. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 erfolgt eine Intensitätsabnahme der Metall-Sauerstoff-Banden, die

insbesondere in den beiden Versuchen, bei denen vorher eine Reaktionsmischung mit O_2 eingesetzt wurde, zu einem vollständigen Verschwinden dieser Banden führt. Während bei dem Katalysator, der mit Essigsäure und H_2O behandelt wurde, die Bande der eckenverknüpften Sauerstoffatome vollständig verschwindet und die anderen Banden deutlich abgeschwächt werden, verlieren die Banden bei dem mit Essigsäure behandelten Katalysator nur wenig an Intensität.

8.1.6 Aceton

Die Versuchsreihe mit Aceton zeigt, daß der Katalysator offensichtlich nicht in der Lage ist, Aceton ohne Anwesenheit von Gasphasensauerstoff zu CO_2 zu oxidieren. In den Versuchen ohne Zusatzstoffe und mit H_2O läßt sich bei der Aufgabe der Reaktionsgase keine CO_2 -Entwicklung beobachten. Mit O_2 -Zusatz entstehen deutliche Mengen von CO_2 . Interessanterweise findet man auch bei dieser Versuchsreihe den gleichen Sachverhalt wie bei den untersuchten Säuren. In Gegenwart von H_2O wird weniger CO_2 gebildet als ohne H_2O -Zusatz. Der Anstieg der Basislinie, der einer Reduktion des Katalysators entspricht, ist bei der Behandlung mit Aceton alleine am intensivsten ausgebildet. Durch die Anwesenheit von Wasserdampf wird er bereits vermindert. Am schwächsten ist er allerdings bei den beiden Versuchen mit O_2 -Zusatz zu erkennen.

Die Adsorbatbanden zeigen unter allen Reaktionsbedingungen das gleiche Erscheinungsbild. Neben einer Bande im $C=O$ -Valenzschwingungsbereich läßt sich im Gegensatz zu den bisher gemachten Beobachtungen lediglich eine breite Bande bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ erkennen. Die Bandenintensitäten variieren jedoch deutlich je nach den Versuchsbedingungen.

Im Bereich der $C=O$ -Valenzschwingungen kann man bei allen Versuchen eine Verschiebung der Bande nach höheren $\tilde{\nu}$ als in der Gasphase (1739 cm^{-1}) beobachten. Mit Aceton alleine findet sich eine Bande bei 1778 cm^{-1} , mit O_2 liegt sie bei 1784 cm^{-1} , mit H_2O bei 1780 cm^{-1} und mit O_2 / H_2O bei 1763 cm^{-1} . Da Aceton keine Doppelbindung für den Angriff bietet, kann diese Verschiebung nach höheren $\tilde{\nu}$ nur durch einen Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes am Carbonylkohlenstoffatom und einen dadurch bedingten Elektronenschub, der in einer Stärkung der $C=O$ -Bindung resultiert,

erklärt werden. Diese Banden sind besonders intensiv bei den Versuchen mit O_2 oder H_2O alleine ausgebildet. Nach [20] werden Banden bei 1740 und 1710 cm^{-1} auf TiO_2 -geträgertem V_2O_5 physisorbiertem Aceton zugeordnet. Diese Spezies ist aber lediglich bis $50\text{ }^\circ\text{C}$ nachweisbar. Das gleiche Temperaturverhalten zeigen nach [20] auch Banden bei 1565 , 1420 und 1365 cm^{-1} , die chemisorbiertem Aceton zugeordnet werden. Lediglich die $C=O$ -Bande dieser Oberflächenspezies, die bei 1680 cm^{-1} liegt, sollte auch bei höheren Temperaturen erkennbar sein. Bei dem in der Literatur eingesetzten Katalysator entsteht darüber hinaus aus dem adsorbierten Aceton ein Oberflächenacetat, wie es im Kapitel 8.1.5 beschrieben ist. Die unter den verschiedenen Versuchsbedingungen beobachteten Banden liegen bei deutlich anderen $\tilde{\nu}$ als in der Literatur angegeben. Sie müssen daher, genau wie bei den anderen Sondenmolekülen auch, Oberflächendepositen oder Coke-Ablagerungen angehören.

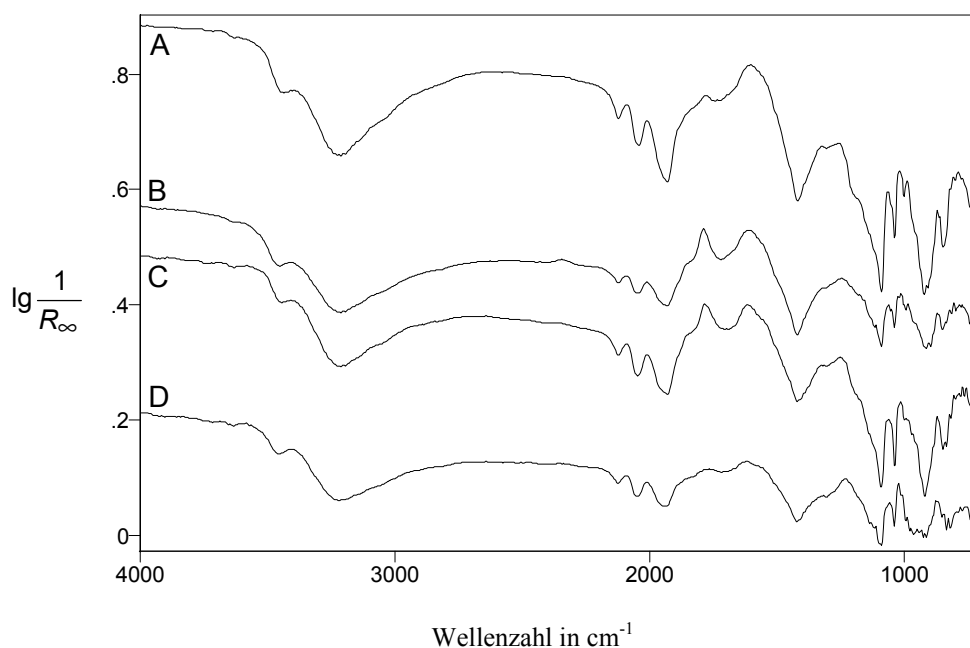


Abb. 8-6 Differenzspektren zwischen $CS_2H_2PVMo_{11}O_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Aceton in N_2 , B: 2 % Aceton / 15 % O_2 in N_2 , C: 2 % Aceton / 15 % H_2O in N_2 , D: 2 % Aceton / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im Bereich der $C=C$ -Valenzschwingungs- oder OH -Deformationsschwingungsbanden tritt bei allen Versuchsbedingungen eine breite Bande auf. Im Aceton liegen keine Doppelbindungen vor, so daß es sich bei dieser Bande eigentlich nur um OH -Deformations-

schwingungsbanden handeln kann. Da jedoch bei keinem der Versuche entsprechende OH-Valenzschwingungsbanden um 3500 cm^{-1} zu erkennen sind, ist eine Zuordnung dieser Bande zu Coke-Ablagerungen wahrscheinlicher. Sie liegt bei dem Versuch mit Aceton alleine bei 1580 cm^{-1} , mit Zusatz von O_2 bei 1601 cm^{-1} , mit H_2O -Zusatz bei 1604 cm^{-1} und mit dem Zusatz von $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ bei 1610 cm^{-1} . Im Bereich der OH-Valenzschwingungen finden sich Banden negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} , die für eine Entfernung von Oberflächenhydroxylgruppen oder molekular adsorbiertem Wasser sprechen. Durch die intensiven Coke-Banden werden die zugehörigen Banden negativer Intensität im Deformationsschwingungsbereich nicht sichtbar. Zusätzlich erkennt man noch Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} , die einen Verlust von Kristall- oder konstitutionellem Wasser anzeigen.

Betrachtet man die Bandenintensitäten, so fällt auf, daß die Bande bei ca. 1600 cm^{-1} in dem Versuch mit Aceton alleine am intensivsten ist, wogegen die C=O-Bande nur mit geringer Intensität vorliegt. Bei den Versuchen mit O_2 oder H_2O sind die Banden im C=O Bereich deutlich intensiver ausgebildet. Sie haben jetzt in etwa gleiche Intensität wie die Banden bei ca. 1600 cm^{-1} . Bei dem Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ besitzen alle Banden nur noch geringe Intensität. Hier sind also kaum Adsorbate vorhanden, was sich aber innerhalb der ersten 1,5 Stunden unter Reaktionsgas ändert (vgl. weiter unten).

Bei dem Versuch mit Aceton alleine geht die Bande bei 1778 cm^{-1} mit zunehmender Versuchsdauer immer mehr in eine Schulter über und läßt sich praktisch nicht mehr als eigenständige Bande nachweisen. Bei dem Versuch mit O_2 steigt die Bandenintensität aller Adsorbatbanden bis zu dem Spektrum nach 1,5 Stunden noch einmal auf über das Doppelte an, um anschließend konstant zu bleiben. Im OH-Valenzschwingungsbereich kann dabei jedoch kein Anstieg beobachtet werden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Bande bei 1601 cm^{-1} nicht mit OH-Gruppen in Verbindung gebracht werden kann. Da aber in „normalen“ Adsorbaten auch keine C=C-Bindungen vorliegen sollten, könnte es sich dabei tatsächlich um Coke-Banden handeln. Die Änderungen, die bei dem Versuch mit O_2 auftreten, werden bei dem Versuch mit H_2O in analoger Weise beobachtet. Lediglich der Anstieg der Bandenintensitäten bis zum zweiten Spektrum nach 1,5 Stunden unter Reaktionsgas erfolgt auf etwas weniger als das Doppelte des ersten Spektrums. Bei dem Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ erfolgt innerhalb der ersten 1,5 Stunden unter Reaktionsgas eine deutliche Änderung der Intensitäten der Adsorbatbanden.

Die Banden sind in Form und Lage mit den Banden unter O_2 oder H_2O alleine vergleichbar. Neben einer Bande bei 1783 cm^{-1} mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ ist auch eine breite Bande bei 1580 cm^{-1} vorhanden. Im OH-Valenzschwingungsbereich lassen sich wiederum keine Banden positiver Intensität nachweisen.

Nach der Behandlung mit Aceton alleine tritt unter N_2 / O_2 kurzfristig eine vermehrte CO_2 -Produktion auf. Die Banden negativer Intensität erfahren alle eine Intensivierung. Da die Bande bei 3450 cm^{-1} relativ zu den anderen OH-Banden an Intensität gewinnt, werden also neben konstitutionellem Wasser auch vermehrt Oberflächenhydroxylgruppen entfernt. Aufgrund der intensiven Coke-Banden kann aber auch hier wieder keine Bande negativer Intensität bei ca. 1600 cm^{-1} beobachtet werden. Die Adsorbatbanden bleiben im wesentlichen erhalten. Im $C=O$ -Bereich bildet sich eine Doppelbande bei 1786 und 1744 cm^{-1} heraus. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 verlieren die Banden nach der Behandlung mit Aceton und O_2 nur geringfügig an Intensität. Im Bereich der OH-Schwingungen gewinnen alle Banden an negativer Intensität. Wird zunächst mit Aceton und H_2O behandelt, so bewirkt das Umschalten auf N_2 / O_2 kurzfristig eine leichte CO_2 -Entwicklung, die aber nicht zu einem Abbrand der Adsorbate führt. Die Intensitäten der Adsorbatbanden bleiben wieder nahezu unverändert erhalten. Im Unterschied zu dem Versuch mit O_2 bildet sich hier eine zusätzliche Schulter bzw. Bande bei 1746 cm^{-1} durch die O_2 -Zufuhr neu aus. Die OH-Banden negativer Intensität werden alle intensiver. Die Bande bei 3450 cm^{-1} gewinnt etwas stärker an Intensität, während die breite Bande bei 1608 cm^{-1} gleich bleibt. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich hierbei nicht um eine OH-Bande handeln kann. Bei dem Versuch mit O_2 / H_2O wird unter N_2 / O_2 lediglich die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} intensiver. Die breite $C=C$ -Bande bei 1600 cm^{-1} zeigt eine leichte Bandendeformation bei 1630 cm^{-1} . Dies zeigt, daß hier besonders Oberflächenhydroxylgruppen entfernt werden. Die Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} sind nicht signifikant intensiver geworden. Im Bereich der $C=O$ -Schwingungen ist nur noch eine deutlich schwächere Bande bei 1787 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande bei 1600 cm^{-1} liegt bis auf die Bandendeformation unverändert vor. Während der weiteren Spülung mit N_2 / O_2 ergeben sich keine Veränderungen mehr. Die Basislinie erfährt bei allen Versuchen durch die Umschaltung auf N_2 / O_2 einen Abfall, der mit einer Oxidation des Katalysators erklärt werden kann. Die Adsorbatbanden, die auch hier wieder unter N_2 / O_2 stabil sind bzw. zum Teil erst

durch die O₂-Zufuhr ausgebildet werden, bestätigen die Zuordnung zu undefinierten Oberflächenablagerungen.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen erkennt man nur bei den beiden Versuchen ohne O₂-Zusatz deutliche Banden negativer Intensität. Sie liegen bei 1085, 1033 und 910 cm⁻¹ und sprechen für eine Beteiligung von P-O-, V=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Reaktion [27]. Lediglich bei der Behandlung mit Aceton alleine findet man eine sehr schwache Bande negativer Intensität bei 996 cm⁻¹. Ansonsten gibt es keine Hinweise auf eine Beteiligung terminaler Mo=O-Gruppen [27]. Bei beiden Versuchen mit O₂-Zumischung kann man nur sehr schwache Hinweise auf Banden negativer Intensität finden, die aber bei den gleichen $\tilde{\nu}$ liegen, wie bei dem Versuch mit Aceton alleine. Durch die Behandlung mit N₂ / O₂ werden die Banden auf etwa halbes Niveau abgeschwächt. Bei beiden Versuchen, in denen zuvor mit O₂ behandelt wurde, kann keine deutliche Veränderung beobachtet werden.

8.1.7 Isobutyraldehyd

Während der Reaktionsgasaufgabe kann man bei keinem der Versuche eine CO₂-Produktion beobachten. Die Basislinie steigt dagegen in beiden Fällen an, was auf eine Reduktion des Katalysators schließen läßt. Diese kann offensichtlich nur im Falle der Behandlung ohne Wasser reversibel gestaltet werden.

Adsorbatbanden lassen sich bei diesen beiden Versuchen nur mit geringen Intensitäten nachweisen. Im Falle der Adsorption von Isobutyraldehyd alleine auf dem Katalysator treten praktisch keine Adsorbatbanden auf. Ist zusätzlich Wasser in der Gasphase zugegen, so erkennt man eine breite Bande bei 1615 cm⁻¹, die C=C-Schwingungen zugeordnet werden sollte, da für eine Zuordnung zu OH-Deformationsschwingungen die zugehörige Bande im Valenzschwingungsbereich fehlt. Zusätzlich ist eine breite Bande bei 1770 bis 1700 cm⁻¹ entstanden. Hierbei handelt es sich um C=O-Schwingungen von Adsorbaten. Aufgrund der Breite der Bande ist eine exakte Zuordnung nicht möglich. Bei beiden Versuchen bilden sich wieder deutliche Banden negativer Intensität bei 3450, 3220 und 1414 cm⁻¹, die auf den Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen und konstitutionellem Wasser hinweisen. Auch in diesen Versuchen fehlt wieder die zu der

Bande bei 3450 cm^{-1} passende Bande bei ca. 1600 cm^{-1} . Im Falle der Behandlung mit Isobutyraldehyd und Wasser kann das Fehlen einer solchen Bande durch die Überdeckung durch die Adsorbatbanden erklärt werden. Da sie auch bei dem Versuch mit Isobutyraldehyd alleine fehlt, liegen hier eventuell auch Adsorbatbanden vor, die aber aufgrund der geringen Intensität nicht nachgewiesen werden können.

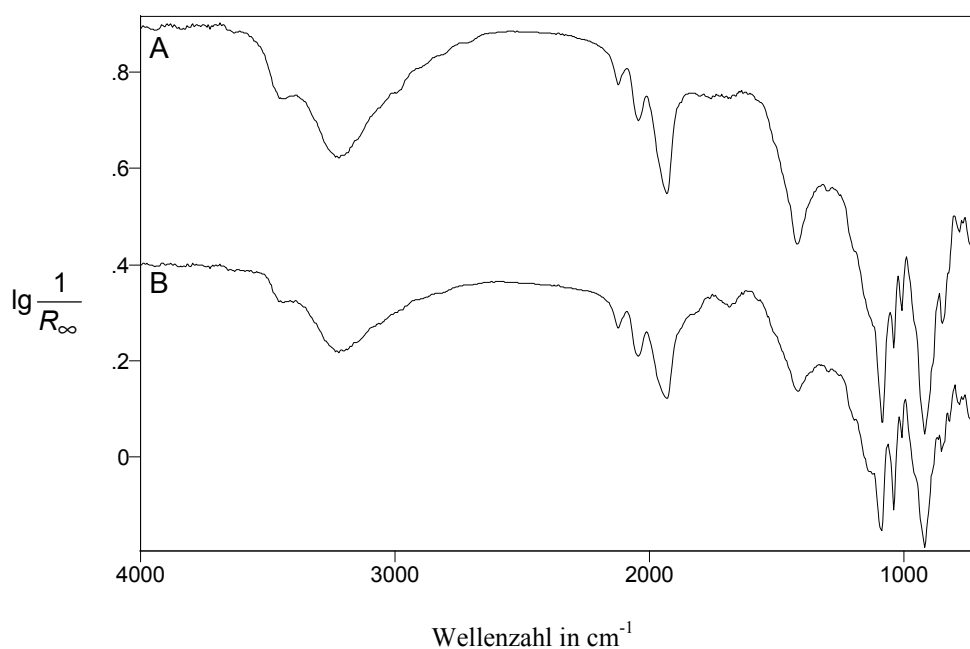


Abb. 8-7 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Isobutyraldehyd in N_2 , B: 5 % Isobutyraldehyd / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei dem Versuch mit Isobutyraldehyd erkennt man auch nach dem Umschalten auf N_2 keine Adsorbatbande. Sobald O_2 in die Zelle strömt, zeigt sich jedoch eine deutliche CO_2 -Produktion, verbunden mit einem Absinken der Basislinie. Dies deutet zum einen auf eine Reoxidation des Katalysators hin. Zum anderen bestätigt die CO_2 -Entwicklung die oben aufgestellte Behauptung, daß, obwohl nicht sichtbar, Adsorbate auf dem Katalysator vorgelegen haben müssen. Durch die Behandlung mit O_2 entstehen Banden bei 1781 und 1761 cm^{-1} , die $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen zugeordnet werden können. Zusätzlich bildet sich eine Bande bei 1615 cm^{-1} aus. Sie wird vermutlich mit den beiden Banden im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich von sehr stabilen Adsorbaten oder Coke hervorgerufen, da sie alle auch während der Spülung mit N_2 / O_2 erhalten bleiben. Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch bei dem Versuch mit H_2O machen. Hier bewirkt die Umschal-

tung auf N_2 keine Veränderung. Durch die Sauerstoffzufuhr entsteht zwar wieder CO_2 , die Basislinie erfährt aber diesmal keine Veränderung, so daß der Katalysator nicht reoxidiert zu werden scheint. Neu entstehende Banden liegen auch hier wieder bei 1782 und 1738 cm^{-1} . Zusammen mit der weiterhin vorhandenen Bande bei 1615 cm^{-1} sind dies die gleichen Banden, die auch schon bei dem Versuch ohne Wasser auftraten. Die Zuordnung sollte daher analog erfolgen. Die OH-Banden negativer Intensität werden bei beiden Versuchen intensiver durch die Spülung mit N_2 und N_2 / O_2 .

In beiden Versuchen kann man im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich Banden negativer Intensität bei 1079, 1034, 1003 und 910 cm^{-1} erkennen. Bei Isobutyraldehyd sind also P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpfte Mo-O-Mo-Gruppen an der Reaktion beteiligt [27]. Während die Intensität der V=O-Banden in beiden Fällen identisch ist, sind die restlichen Banden bei dem Versuch mit Isobutyraldehyd alleine intensiver. Durch die Behandlung mit N_2 / O_2 werden alle Banden schwächer, was auf eine gewisse Restrukturierung schließen läßt. Eine vollständige Rückbildung tritt aber in keinem Fall auf. Die Oberton- und Kombinationsbanden zeigen keine deutlichen Veränderungen ihrer Intensitäten.

8.1.8 Isobuttersäure

Bei beiden Versuchen wird während der Reaktionsgasaufgabe etwas CO_2 gebildet, was für eine Totaloxidation der Isobuttersäure spricht. Der in beiden Fällen zu beobachtende Anstieg der Basislinie ist ein Indiz für die Reduktion des Katalysators.

Die Adsorption von Isobuttersäure ohne Zusätze in der Gasphase führt zu einer breiten Bande bei 1615 cm^{-1} , die durch C=C-Schwingungen verursacht wird. Schwache Banden negativer Intensität bei 3579, 2986 und 1777 cm^{-1} zeigen, daß Isobuttersäure aus der Gasphase entfernt wird, um an dem Katalysator zu adsorbieren. Betrachtet man den Versuch, bei dem zusätzlich Wasserdampf in die Gasphase eindosiert wird, so entstehen die gleichen Banden. Im OH-Schwingungsbereich treten Banden negativer Intensität bei 3450, 3215 und 1408 cm^{-1} auf. Eine Bande bei ca. 1600 cm^{-1} fehlt wieder aufgrund der Überlagerung mit den Adsorbatbanden. Auch bei diesem System werden also Oberflächenhydroxylgruppen und konstitutionelles Wasser entfernt.

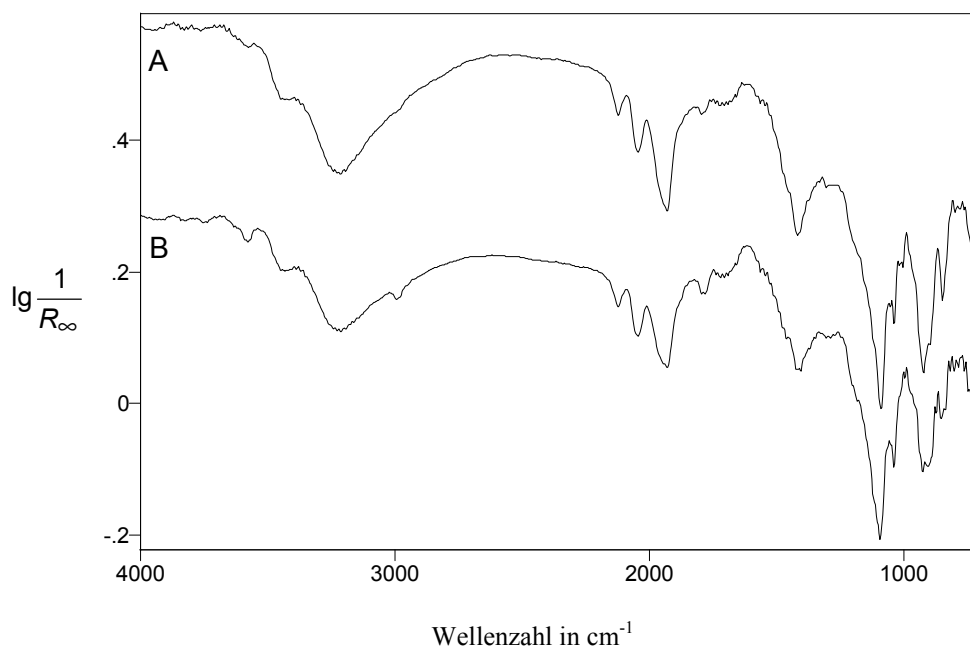


Abb. 8-8 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Isobuttersäure in N_2 , B: 2 % Isobuttersäure / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Schaltet man nach der Behandlung mit Isobuttersäure alleine auf N_2 um, so bleiben die Banden erhalten. Durch die O_2 -Zufuhr wird kurzfristig CO_2 erzeugt. Ab diesem Zeitpunkt nimmt die negative Intensität der OH-Banden zu. Insbesondere gilt das für die Bande bei 3450 cm^{-1} , so daß vermehrt Oberflächen-OH-Gruppen verschwinden. Das Absinken der Basislinie zeigt eine Reoxidation des Katalysators an. Neben der Bande bei 1615 cm^{-1} erkennt man jetzt eine C=O-Schwingungsbande bei 1784 cm^{-1} . Dies spricht dafür, daß in diesem Versuch ebenfalls Coke gebildet wird. Bis auf geringfügige Bandenverschiebungen treten die Ergebnisse bei dem Versuch mit H_2O analog auf.

Bei 1085 , 1033 und 910 cm^{-1} beobachtet man im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich Banden negativer Intensität. Sie zeigen, daß bei der Adsorption von Isobuttersäure P-O-, V=O- und eckenverknüpfte Mo-O-Mo-Gruppen beteiligt sind [27]. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Isobutyraldehyd lassen sich keine signifikanten Banden im Mo=O-Bereich finden. Interessanterweise bilden sich unabhängig von der Anwesenheit von H_2O gleich intensive Banden aus. Auch nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 unterscheiden sich die beiden Versuche dieser Meßreihe nur unwesentlich. In beiden Fällen werden die Banden deutlich schwächer, was für eine Regenerierung der Struktur spricht.

8.2 $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

8.2.1 Methacrolein

Wenn Methacrolein / H_2O oder Methacrolein alleine aufgegeben werden, beobachtet man zunächst eine leichte CO_2 -Entwicklung, die aber innerhalb weniger Sekunden wieder verschwindet. Das Methacrolein ist also in der Lage zunächst in geringem Maße unter Verwendung des Katalysatorsauerstoffes totaloxidiert zu werden. Hierbei kann es sich auch um adsorbierten Sauerstoff handeln. Bei dem Versuch mit Methacrolein alleine entstehen auch unmittelbar nach der Methacroleinzufuhr Banden negativer Intensität im Bereich des Kristallwassers. Die Aufgabe der Methacrolein / O_2 -Mischung bewirkt, neben einer deutlichen CO_2 -Entwicklung, die auf einem konstanten Niveau bleibt, auch die sofortige Ausbildung der Banden negativer Intensität im Bereich der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen. Unter Methacrolein / O_2 / H_2O bildet sich aufgrund der etwas verzögerten Wasseraufgabe zunächst eine deutliche Menge CO_2 . Nachdem H_2O in die Reaktionsmischung gelangt, sinkt die Intensität der CO_2 -Banden auf einen niedrigeren Wert und bleibt dann konstant. Der Grund ist auch hier wieder die Verringerung des Volumenanteiles von CO_2 durch die Zufuhr zusätzlicher Gase. Die Basislinie steigt in allen Fällen an. Der intensivste Anstieg tritt dabei bei dem Versuch mit Methacrolein alleine auf. Bei allen anderen Reaktionsmischungen erfolgt ein schwächerer Anstieg.

In dieser Versuchsreihe lassen sich praktisch keine Adsorbatbanden nachweisen. Auffällig ist, daß die beiden Spektren mit O_2 -Zusatz ebenso einen ähnlichen Verlauf zeigen, wie die beiden Spektren ohne O_2 -Zusatz. Bei dem Versuch mit Methacrolein alleine und mit H_2O -Zusatz ist eine sehr breite Bande zwischen 1650 und 1450 cm^{-1} zu erkennen. Im Falle des Versuches mit H_2O ist diese breite Bande nach höheren $\tilde{\nu}$ etwas intensiver ausgebildet, was mit der leichten Erhöhung bei 3450 cm^{-1} auf eine teilweise Zuordnung der Banden zu Oberflächenhydroxylgruppen oder molekular adsorbiertem Wasser schließen läßt [16], [20], [26], [71]. Da aber bei dem Versuch mit Methacrolein alleine diese Adsorbatbanden auch größtenteils vorliegen, können sie nicht ausschließlich von OH-Gruppen hervorgerufen werden. Außerdem fehlen die entsprechenden Banden im OH-Valenzschwingungsbereich. Eine eindeutige Zuordnung der Banden ist nicht möglich, so daß sie eventuell von Coke hervorgerufen werden. Bei allen Versuchen lassen

sich schwache Banden negativer Intensität bei 3230 cm^{-1} und intensivere bei 1414 cm^{-1} nachweisen, die auf einen Verlust von Kristallwasser oder Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen [16] hindeuten. Interessanterweise kann der Zusatz von H_2O in der Gasphase diesen Prozeß nicht verhindern. Im Falle des Versuches mit O_2 und H_2O erkennt man eine Bande negativer Intensität bei 1627 cm^{-1} , die durch eine Bande eines Adsorbates auf dem KBr vorgetäuscht wird.

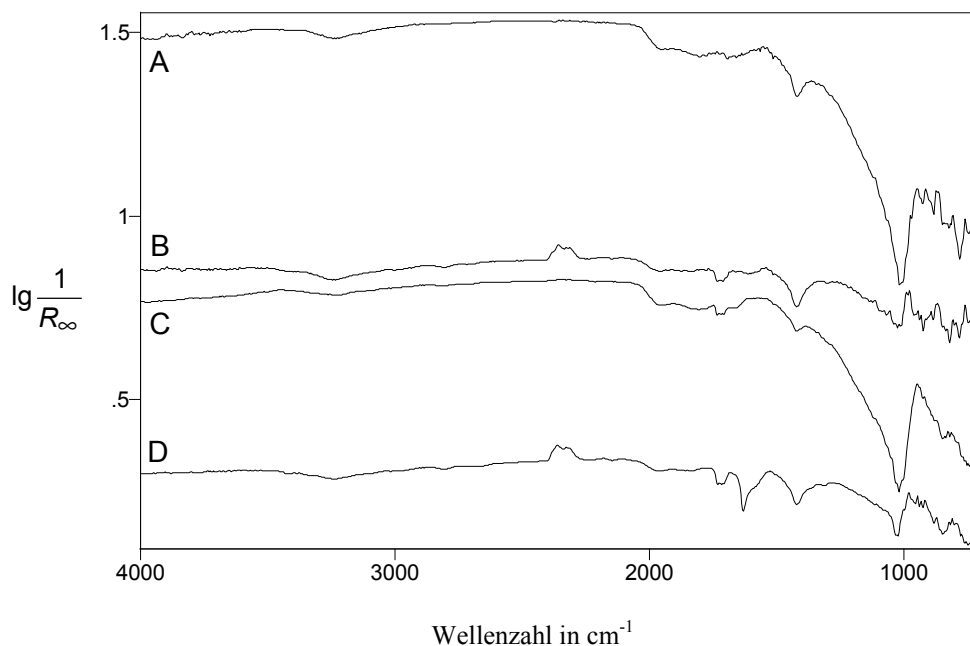


Abb. 8-9 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Methacrolein in N_2 , B: 5 % Methacrolein / 15 % O_2 in N_2 , C: 5 % Methacrolein / 15 % H_2O in N_2 , D: 5 % Methacrolein / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

In beiden Versuchen ohne O_2 -Zusatz tritt keine vermehrte CO_2 -Produktion am Katalysator auf. Bei den Versuchen mit O_2 und mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ lassen sich dagegen deutliche CO_2 -Banden bei 2360 und 2320 cm^{-1} nachweisen. Bis auf den Versuch mit Methacrolein alleine beobachtet man bei allen Versuchen Banden negativer Intensität, die exakt mit den Gasphasen- $\text{C}=\text{O}$ -Banden des Methacroleins übereinstimmen. Dies ist ein Hinweis auf eine eventuell vorliegende Grenzschicht an diesem Katalysator. Da bei dem Versuch mit H_2O kein CO_2 gebildet wird, muß man hier von einer Zerstörung des Methacroleins ohne Verbrennung ausgehen, was letztendlich in einer Coke-Bildung

resultieren würde. Unter diesem Gesichtspunkt könnte die breite Adsorbatbande bei diesem Versuch auch von Coke hervorgerufen werden. Erwähnt werden sollte noch, daß bei beiden Versuchen mit O_2 die Intensität der negativen Methacroleinbanden direkt proportional zu der Intensität der CO_2 -Banden ist.

Schaltet man nach der Behandlung mit Methacrolein alleine auf N_2 / O_2 um, so erfolgt eine reproduzierbare Reaktion, die in abgeschwächter Form auch bei dem Versuch mit H_2O auftritt. Nach dem Öffnen der DRIFTS-Zelle zeigt sich, daß der Katalysator aus dem Probenbehälter angehoben und teilweise herausgeschleudert wurde. Erklären kann man diesen Effekt eigentlich nur mit einer sehr starken thermischen Ausdehnung, die durch einen Abbrand von Depositen auf dem Katalysator zustande kommt. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß bis kurz vor dem „Durchgehen“ der Basislinie eine CO_2 -Entwicklung beobachtet werden kann. Es versteht sich von selbst, daß eine Auswertung der Spektren, die nach der Umschaltung erhalten wurden, nicht sinnvoll ist. Es bleibt lediglich festzuhalten, daß die Veränderungen bereits nach wenigen Sekunden abgeschlossen sind. Bei dem Versuch mit O_2 sind nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 nur noch die beiden Banden negativer Intensität im Bereich der OH-Valenzschwingungen bei 3250 cm^{-1} und der OH-Deformationsschwingungen bei 1414 cm^{-1} zu erkennen. Zusätzlich kann man eine durch ein Deposit auf dem KBr vorgetäuschte Bande negativer Intensität bei 1621 cm^{-1} nachweisen. Die CO_2 -Produktion erlischt mit dem Verschwinden der Methacroleinbanden. Bei dem Versuch mit H_2O wurde zunächst eine Spülung mit N_2 durchgeführt. Die breite Adsorbatbande bleibt dabei erhalten, die OH-Valenzschwingungsbanden verschwinden. Dies stärkt die Annahme, daß es sich bei den Banden bei niedriger $\tilde{\nu}$ um Coke Banden handelt. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 findet eine heftige CO_2 -Entwicklung statt. Die Basislinie der Spektren wandert für einige Zeit in einen ganz anderen Bereich. Dies zeigt entweder, daß die Oberfläche des Katalysators aus dem Fokus des Spiegelsystemes zur Aufnahme der DRIFT-Spektren bewegt wird oder, was aufgrund der Tatsache, daß wieder der ursprüngliche Bereich der Basislinie erreicht wird, wahrscheinlicher ist, daß das Katalysatorpulver durch einen Hotspot eine drastische Temperaturänderung erfährt. Nach diesem Vorgang lassen sich keine Adsorbatbanden mehr nachweisen. Die Banden negativer Intensität im Bereich der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 3240 bzw. 1418 cm^{-1} sind unverändert vorhanden. Bei dem Versuch mit O_2 / H_2O bleiben nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 alle Banden negativer Intensität im OH-Schwingungsbereich unverändert erhalten. Die

Basislinie sinkt bei den beiden Versuchen mit anfänglichem O₂-Zusatz deutlich ab. In den anderen beiden Versuchen nimmt sie deutlich höhere Werte an, was aber mit dem Anheben oder Herausschleudern des Katalysators zusammenhängt und daher nicht interpretiert werden soll.

Bei beiden Versuchen ohne Gasphasensauerstoff beobachtet man im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich die Ausbildung einer intensiven Bande negativer Intensität bei 1007 cm⁻¹, die nur eine schwache Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ aufweist. Diese deutet auf eine Beteiligung von terminalen Metall-Sauerstoff-Gruppen an der Reaktion hin. Eine genaue Zuordnung ist leider nicht möglich, da z. B. nach [18] und [19] in diversen Molybdaten die Mo=O-Schwingung von 1000 bis 910 cm⁻¹ variieren kann. Nach [20] finden sich V=O-Schwingungen bei 1035 bis 1000 cm⁻¹. Für Mischungen von MoO₃ und V₂O₅ werden in [21] Banden von 1015 bis 980 cm⁻¹ beschrieben. Generell kann man festhalten, daß Mo=O-Banden in der Regel bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ vorliegen als V=O-Banden. Erschwerend kommt noch hinzu, daß die Banden auch von W=O-Schwingungen überlagert werden, die nach [4] ebenfalls bei ± 1000 cm⁻¹ angesiedelt sein können. Letztendlich werden die aus dem Heteropolysäuresalz bekannten P-O-Schwingungen ebenfalls für eine Überlagerung sorgen. Bei den Versuchen an dem Mischoxidkatalysator ist eine exakte Diskussion der Metall-Sauerstoff-Schwingungen daher nicht möglich, da keine wohl definierten Bandenlagen wie bei den Heteropolysäuren auftreten. Es liegt nur ein breiter Bereich vor, der unterhalb von 1000 cm⁻¹ auch noch diverse Schwingungen von über Sauerstoffatomen verbrückten Metallatomen aufweist. Die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff verhindert fast vollständig die Ausbildung einer solchen oben beschriebenen Bande und damit die drastische Verminderung dieser Katalysatorzentren. Das Umschalten auf N₂ / O₂ führt bei den beiden Versuchen, bei denen mit O₂-Zusatz behandelt wurde, zur Ausbildung einiger Banden positiver Intensität bei kleineren $\tilde{\nu}$ als 1000 cm⁻¹. Bei den beiden anderen Versuchen ist aufgrund des Herausschleuderns von Katalysatorpulver keine Aussage möglich.

8.2.2 Acrolein

Zu Beginn der Reaktionsgasaufgabe beobachtet man für den Versuch mit Acrolein alleine, daß kurzfristig CO_2 gebildet wird. Die Banden verschwinden aber wieder sehr rasch, so daß man davon ausgehen muß, daß Acrolein mit adsorbiertem Sauerstoff reagiert oder etwas Sauerstoff aus dem Katalysator für die Totaloxidation herauszulösen vermag. Ab einem gewissen Reduktionsgrad gelingt dies nicht mehr. Die Reaktionsgasaufgabe im Falle des Versuches mit Acrolein / O_2 bewirkt die Einstellung eines konstanten CO_2 -Intensitätsniveaus. Der Versuch mit H_2O liefert das gleiche Ergebnis wie bei Methacrolein. Nach der Reaktionsgasaufgabe beobachtet man zunächst etwas CO_2 -Entwicklung, die aber sehr rasch wieder auf Null absinkt. Bei Anwesenheit von O_2 und H_2O in der Gasphase stellt sich diesmal, da H_2O vor dem Acrolein auf den Katalysator gelangt, ein gleichbleibendes CO_2 -Niveau ein. Bei allen Versuchen wird ein Anstieg der Basislinie beobachtet. Im Gegensatz zu den bislang durchgeführten Untersuchungen ist dieser aber hier bei der Behandlung mit Acrolein / H_2O am intensivsten ausgebildet. Über Acrolein, Acrolein mit O_2 nach Acrolein mit O_2 und H_2O wird der Anstieg der Basislinie immer schwächer. Ohne O_2 -Zufuhr bewirkt der H_2O -Zusatz also, daß der Katalysator leichter reduziert bzw. der Katalysatorsauerstoff leichter aktiviert wird. In Gegenwart von O_2 sorgt der H_2O -Zusatz dagegen offensichtlich für eine bessere Reoxidation. Man könnte also auch sagen, daß durch die Zufuhr von Wasserdampf die Sauerstoffionenbeweglichkeit erhöht wird.

Bei allen Versuchen dieser Meßreihe treten deutliche Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} auf. Sie zeigen, daß der Katalysator Kristallwasser abgibt. Interessant ist hierbei, daß in etwa vergleichbare Banden negativer Intensität im OH-Valenz- und Deformationsschwingungsbereich vorliegen, egal ob H_2O in der Gasphase anwesend ist oder nicht. Dies zeigt, daß der Kristallwasserverlust unabhängig von dem Zusatz von Wasserdampf ist. Sowohl im Falle der Behandlung mit Acrolein alleine als auch mit H_2O treten Adsorbatbanden auf. Es handelt sich um sehr breite Banden, bei denen eine Zuordnung zu einzelnen $\tilde{\nu}$ nur schwer möglich ist. Will man dennoch eine Zuordnung vornehmen, so lassen sich bei dem Versuch mit H_2O Maxima bei 1609 und 1535 cm^{-1} finden. Bei dem Versuch mit Acrolein alleine fehlt die Bande bei 1609 cm^{-1} . Die Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ könnte C=C-Valenzschwingungen oder OH-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Daß sie bei dem Versuch mit Acrolein alleine nicht

vorliegt, spricht für eine Zuordnung zu Oberflächenhydroxylgruppen. Bestärkt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß bei dem Versuch mit H₂O-Zusatz eine breite Bande bei 3500 cm⁻¹ vorliegt, die den zugehörigen Valenzschwingungen der Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet werden kann. Die Bande bei 1535 cm⁻¹, die bei beiden Versuchen auftritt, könnte nach Tab. 8-4 zu einer Oberflächencarboxylatspezies gehören. Eine Bande einer symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe läßt sich dagegen nicht nachweisen, was aber nach den Ausführungen von Kapitel 8.1.2 auch nicht zwingend notwendig ist. Bemerkenswert ist bei diesen Versuchen, daß weder eine CO₂-Entwicklung in unmittelbarer Nähe des Katalysators auftritt, noch deutliche Intensitätsveränderungen der C=O-Banden des gasförmigen Acroleins oder der gasförmigen Acrylsäure am Katalysator nachgewiesen werden können. Die Banden bei dem Versuch mit Acrolein alleine werden durch Schwankungen der Gasphasenkonzentration des Acroleins hervorgerufen. Insbesondere die fehlenden CO₂-Banden könnten ein Hinweis auf eine mögliche Coke-Bildung sein. Bei beiden Versuchen mit O₂-Zugabe ist neben einer CO₂-Entwicklung, erkennbar an den Banden bei 2360 und 2330 cm⁻¹, eine Abnahme der Intensität der C=O-Banden des Acroleins bei 1732 und 1711 cm⁻¹ zu beobachten. Dies spricht für die Ausbildung einer Grenzschicht mit einem Konzentrationsgefälle des Acroleins zu dem Katalysator. Darüber hinaus manifestiert sich das Zielprodukt der Selektivoxidation, die Acrylsäure, in zwei Banden bei 1780 und 1762 cm⁻¹. Bei dem Versuch mit O₂ / H₂O sind die Banden von Acrolein und Acrylsäure, bei gleichbleibenden CO₂-Bandenintensitäten, vom Betrag beide größer als bei dem Versuch mit O₂ alleine. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die selektivitätserhöhende Wirkung des H₂O-Zusatzes. [13]. Bei beiden Versuchen mit O₂ lassen sich im Bereich der C=C-Schwingungen und der Carboxylatschwingungen schwache breite Banden mit Maxima bei ca. 1635 und 1530 cm⁻¹ nachweisen, die aber ebenso von Coke hervorgerufen werden können. Im Vergleich mit der Versuchsreihe mit Methacrolein ist festzustellen, daß dort lediglich Banden negativer Intensität im C=O-Valenzschwingungsbereich des Methacroleins und Banden von CO₂ gefunden wurden. C=O-Banden von gasförmiger Methacrylsäure ließen sich nicht nachweisen, woraus die unterschiedliche Selektivität auf diesem Katalysator deutlich sichtbar wird. Bei dem Versuch mit H₂O alleine kann man während der Behandlung mit Reaktionsgas die Ausbildung von immer intensiveren C=O-Banden negativer Intensität des Acroleins beobachten.

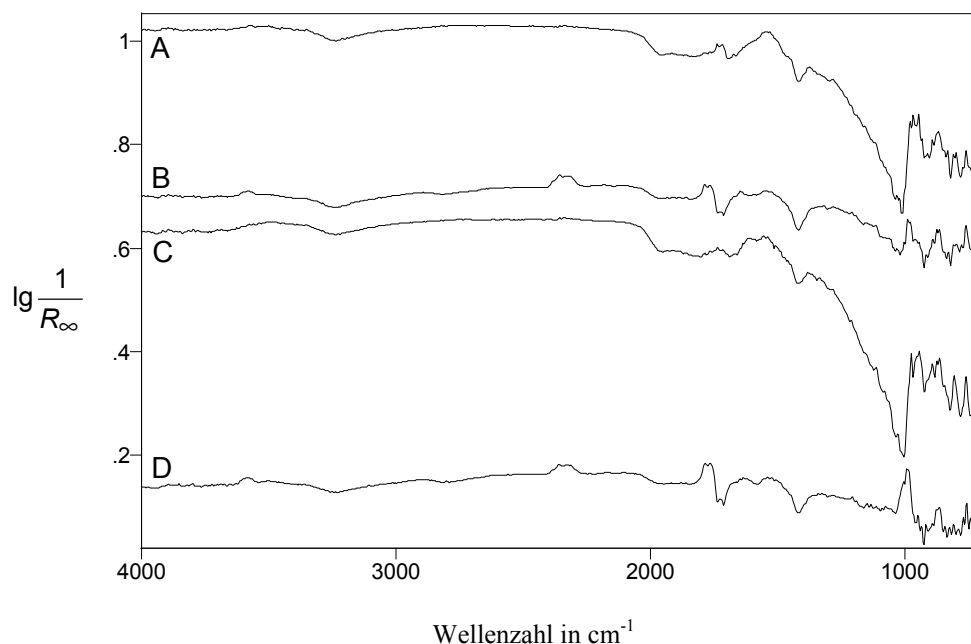


Abb. 8-10 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Acrolein in N_2 , B: 5 % Acrolein / 15 % O_2 in N_2 , C: 5 % Acrolein / 15 % H_2O in N_2 , D: 5 % Acrolein / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Schaltet man nach der Behandlung mit Acrolein zunächst auf N_2 und dann auf N_2 / O_2 , so beobachtet man unmittelbar nach der O_2 -Zufuhr eine massive CO_2 -Entwicklung, die dann wieder auf Null absinkt. Hier werden die Adsorbate totaloxidiert. Die Banden negativer Intensität, die den Verlust von Kristallwasser zeigen, bleiben in etwa gleich intensiv erhalten. Bei dem Versuch mit Acrolein / O_2 bewirkt das Ausschalten der Acroleinzufuhr, daß die Banden von gasförmigem Acrolein, Acrylsäure und CO_2 verschwinden. Unter N_2 / O_2 lassen sich keine Banden mehr erkennen. Lediglich die vorher schon vorhandenen Banden negativer Intensität im OH-Valenz- und Deformationsschwingungsbereich sind noch vorhanden. Nach der Behandlung mit Acrolein und H_2O bewirkt das Umschalten zunächst auf N_2 , daß die Adsorbate auf dem Katalysator erhalten bleiben. Wird O_2 zudosiert, sind sie verschwunden. Die Banden im Kristallwasserbereich bei 3250 und 1414 cm^{-1} sind unverändert vorhanden. Auch bei dem Versuch mit $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ bleiben die Banden negativer Intensität im Kristallwasserbereich nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 bestehen. Ansonsten lassen sich keine Banden mehr nachweisen. Bei allen Versuchen kann ein Abfall der Basislinie beobachtet werden, der einer Reoxidation des Katalysators entspricht. Im Vergleich mit der Versuchsreihe mit Meth-

acrolein fällt auf, daß solche unkontrollierten Reaktionen, wie sie dort beim Umschalten auf N_2 / O_2 teilweise auftraten, hier nicht beobachtet werden können. Dies könnte an der geringeren Adsorbatmenge im Falle der Behandlung mit Acrolein liegen.

Genau wie bei der Versuchsreihe mit Methacrolein findet man unter Acrolein bei den beiden Versuchen ohne O_2 -Zusatz bei 1002 cm^{-1} eine intensive Bande negativer Intensität mit einer stärkeren Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Dies deutet auf den Verlust von terminalen $Me=O$ -Gruppen hin. Wenn O_2 in der Gasphase zugegen ist, kann die Ausbildung einer solchen Bande nur sehr schwach erfolgen. Die terminalen $Me=O$ -Gruppen werden also ständig regeneriert. Es wird sogar bei 980 cm^{-1} eine Bande positiver Intensität beobachtet, die eventuell mit einer unter den Reaktionsgasen vermehrten Ausbildung von $Mo=O$ -Gruppen in Verbindung gebracht werden kann. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an dem Heteropolysäuresalz (vgl. Kapitel 8.1.2) bilden sich hier also offensichtlich sogar vermehrt $Mo=O$ -Gruppen aus, während sie dort nicht regeneriert werden können. Diese Argumentation sollte aufgrund der schwierigen Bandenzuordnung allerdings äußerst vorsichtig betrachtet werden. Schaltet man auf N_2 / O_2 , so verschwindet die Bande negativer Intensität bei dem Versuch mit Acrolein alleine vollständig. Nach der Behandlung mit Acrolein und H_2O wird sie zumindest größtenteils zurückgebildet. Bei den beiden Versuchen mit O_2 -Zusatz erkennt man nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 mehrere Banden bei 1005 bis 975 cm^{-1} . Hierbei sollte es sich ebenfalls um verschiedene $Me=O$ -Schwingungen handeln.

8.2.3 Methacrylsäure

Die Versuche mit Methacrylsäure alleine und mit Methacrylsäure / H_2O zeigen bei der Reaktionsgasaufgabe einen analogen Verlauf. In beiden Fällen entsteht zunächst etwas CO_2 , das aber rasch wieder auf das Nullniveau absinkt. Ohne O_2 in der Gasphase hat das Wasser somit keinen Einfluß auf das Verhalten bezüglich der CO_2 -Produktion. Die Methacrylsäure ist also in der Lage, mit dem Katalysatorsauerstoff (vielleicht auch mit adsorbiertem O_2) totaloxidiert zu werden. Bei dem Versuch mit Methacrylsäure / O_2 wird eine deutliche Menge CO_2 gebildet, die konstant bleibt. Wird neben dem O_2 auch noch H_2O zudosiert, erkennt man wieder eine Absenkung der CO_2 -Produktion. Die selektivitätssenkende Folgeoxidation der Methacrylsäure wird also durch den Wasserzu-

satz vermindert. Bei allen Versuchen erfolgt ein Anstieg der Basislinie. Am intensivsten ist er bei der Behandlung mit Methacrylsäure alleine, am schwächsten bei den Versuchen mit O₂-Zusatz. Unter Methacrylsäure und H₂O ist der Basislinienanstieg nur wenig höher als bei Anwesenheit von O₂ in der Gasphase, was dafür spricht, daß auch schon die Anwesenheit von H₂O bei diesem Sondenmolekül eine starke Reduktion des Katalysators verhindert.

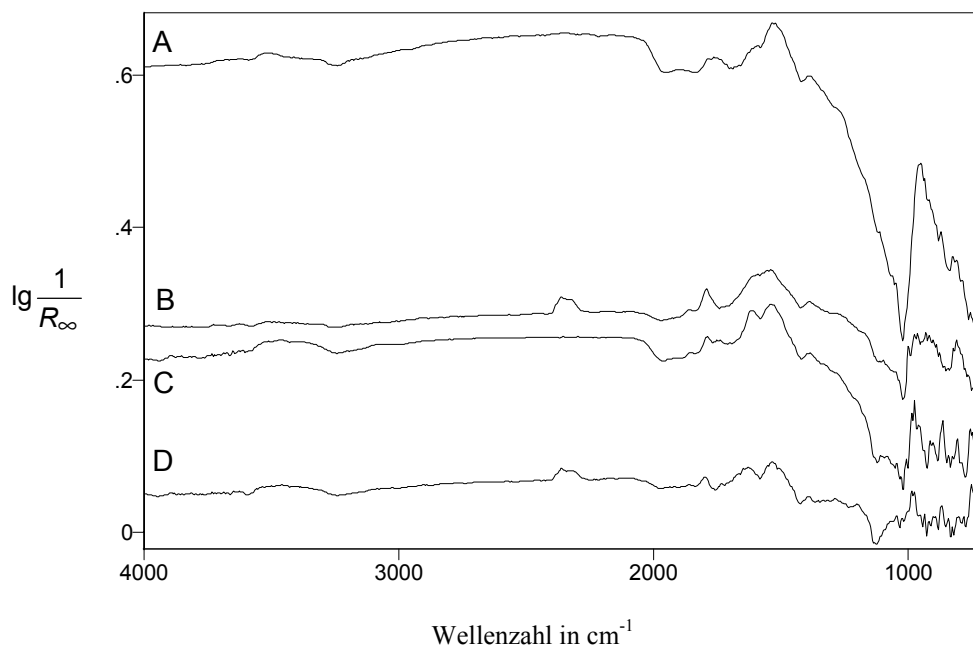


Abb. 8-11 Differenzspektren zwischen Mo₉V₃W_{1,2}O_x während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 2 % Methacrylsäure in N₂, B: 2 % Methacrylsäure / 15 % O₂ in N₂, C: 2 % Methacrylsäure / 15 % H₂O in N₂, D: 2 % Methacrylsäure / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

In dieser Versuchsreihe lassen sich unter allen Bedingungen teilweise deutliche Adsorbatbanden im C=O-Valenzschwingungsbereich nachweisen. Bei dem Versuch mit Methacrylsäure alleine findet sich eine recht breite Bande bei 1790 bis 1720 cm⁻¹. Hier eine Verschiebung zu diskutieren erscheint aufgrund der Breite der Bande wenig sinnvoll. Bei allen anderen Versuchen sind die Banden gegenüber der Gasphase (1764 cm⁻¹) nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben. Im einzelnen finden sich die Banden bei 1787 cm⁻¹ (O₂), 1784 cm⁻¹ (H₂O) und bei 1796 cm⁻¹ (O₂ / H₂O). Diese Verschiebung weist auf einen Angriff an der C=C-Doppelbindung und einen damit verbundenen Elektronenschub hin,

der in einer Stärkung der C=O-Gruppe resultiert. Alternativ kann man sich auch einen Angriff durch einen nucleophilen Katalysatorsauerstoff am Carbonylkohlenstoffatom vorstellen. Bei diesen Versuchen, bei denen zu der Methacrylsäure noch weitere Zusätze gemischt sind, tritt auch immer eine mehr oder weniger intensive Bande bzw. Schulter bei ca. 1855 cm^{-1} auf. Bei den Versuchen mit H_2O -Zusatz läßt sich auch noch eine schwache Bande bei 1733 cm^{-1} (H_2O) bzw. 1727 cm^{-1} ($\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$) beobachten, die von Adsorbaten stammen könnte, bei denen die Bindung an den Katalysator über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt, da dies in einer Schwächung der C=O-Bindung und somit einer Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ resultiert.

Im C=C-Valenzschwingungs- oder OH-Deformationsschwingungsbereich treten breite Banden auf. Hierbei könnte es sich diesmal um eine Überlagerung beider Schwingungstypen handeln, da sich auch im OH-Valenzschwingungsbereich zumindest schwache breite Banden finden lassen, die für Oberflächenhydroxylgruppen sprechen. Sie finden sich alle bei 3300 bis 3550 cm^{-1} . Die C=C-Valenzschwingungs- oder OH-Deformationsschwingungsbanden liegen bei 1586 cm^{-1} (Methacrylsäure alleine und mit O_2), 1611 cm^{-1} (H_2O) und 1622 cm^{-1} ($\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$). Ein geringer Verlust von Kristallwasser tritt auch wieder bei allen Versuchen auf, wie man an den schwachen Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} erkennt. Die Bande einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung liegt in dieser Versuchsreihe bei 1515 cm^{-1} (Methacrylsäure alleine), 1549 cm^{-1} (O_2), 1524 cm^{-1} (H_2O) und bei 1531 cm^{-1} ($\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$). Unterstützt wird diese Zuordnung im Gegensatz zu den bisherigen Versuchsreihen durch die Tatsache, daß sich auch Banden von symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe nachweisen lassen. Sie liegen hier bei 1383 cm^{-1} (Methacrylsäure alleine und mit O_2), 1391 cm^{-1} (H_2O) und bei 1388 cm^{-1} ($\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$). Bei beiden Versuchen mit O_2 -Zusatz läßt sich eine erhöhte CO_2 -Konzentration in der Nähe des Katalysators erkennen, was für eine Totaloxidation der Methacrylsäure spricht.

Bei dem Versuch mit Methacrylsäure alleine entstehen im Bereich der C=O-Valenzschwingungen aus der oben beschriebenen breiten Bande zwei Banden bei 1786 und 1727 cm^{-1} (Zuordnung vgl. oben). Durch die intensiver gewordene Bande negativer Intensität bei 1408 cm^{-1} ist die symmetrische Carboxylatschwingung bei diesem Versuch weitestgehend verschwunden. Dies wäre auch eine Erklärung, warum diese Bande in den bisherigen Versuchsreihen nie nachgewiesen werden konnte. Bei dem Versuch

mit O₂ fällt auf, daß nach der 2stündigen Behandlung mit Reaktionsgas die Banden bei 1850 und 1786 cm⁻¹ stark und die Bande bei 1588 cm⁻¹ etwas an Intensität zugenommen haben. Auch die CO₂-Banden sind intensiver geworden. Während der Behandlung mit Methacrylsäure / H₂O kann lediglich im Bereich der C=O-Schwingungsbanden eine Veränderung beobachtet werden. Die Bande wird deutlich breiter und hat ihr Maximum bei 1760 cm⁻¹.

Nach der Behandlung mit Methacrylsäure erkennt man nach dem Umschalten auf N₂ im Bereich der C=O-Schwingungen wieder eine breite Bande bei 1751 cm⁻¹. Die Bande bei 1588 cm⁻¹ liegt nur noch als Schulter vor. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ ist eine heftige CO₂-Entwicklung zu beobachten, die mit einem Abbrennen der Adsorbate erklärt werden kann. Anschließend lassen sich keine Banden mehr nachweisen, die von Adsorbaten herrühren. Die Banden negativer Intensität, die durch den Kristallwasserverlust zustande gekommen waren, treten immer noch auf. Insbesondere die Bande bei 1414 cm⁻¹ ist deutlich intensiver geworden. Bei dem Versuch mit O₂ bleiben nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ die Banden im wesentlichen unverändert erhalten. Die Bande bei 1549 cm⁻¹ läßt sich nicht mehr so eindeutig nachweisen. Sie ist mehr mit der Bande bei 1588 cm⁻¹ verschmolzen. Die symmetrische Carboxylatbande ist nach 2 Stunden Spülung nicht mehr nachweisbar. Auch die anderen Banden haben an Intensität verloren. Beim Umschalten auf N₂ / O₂ tritt nach der vorherigen Behandlung mit Methacrylsäure / H₂O eine kurze heftige CO₂-Entwicklung auf. Anschließend sind die Adsorbatbanden deutlich reduziert. Die breite OH-Bande im Valenzschwingungsbereich ist völlig verschwunden. Es finden sich neben einer Schulter bei 1855 cm⁻¹ noch Banden bei 1792, 1635 und 1540 cm⁻¹. Die Bande bei 1414 cm⁻¹ gewinnt an Intensität. Bei dem Versuch mit O₂ / H₂O können nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ praktisch keine Adsorbatbanden mehr nachgewiesen werden; eine deutliche zusätzliche CO₂-Bildung wird nicht beobachtet. Auch die Banden bei 3550 bis 3300 cm⁻¹ sind verschwunden. Dies gilt im übrigen für alle Versuche, bei denen diese Banden vorhanden waren. Bei 3240 und 1414 cm⁻¹ sind die Banden negativer Intensität intensiver geworden. Zusätzlich ist noch eine Bande negativer Intensität bei 1565 cm⁻¹ entstanden, die durch eine Bande einer Ablagerung auf dem KBr vorgetäuscht wird. In allen Versuchen bewirkt das Umschalten auf N₂ / O₂ ein Absinken der Basislinie. Lediglich nach der Behandlung mit Methacrylsäure alleine kann kein Abfall der Basislinie beobachtet werden.

Zusammenfassend kann man also festhalten, daß lediglich bei dem Versuch mit O₂ so feste Adsorbate gebildet werden, daß sie später nicht vollständig entfernt werden können. Bei allen anderen Versuchen werden die Adsorbate mehr oder weniger heftig entfernt.

Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich erkennt man bei dem Versuch mit Methacrylsäure eine intensive Bande negativer Intensität bei 1014 cm⁻¹, die durch den Verlust terminaler Me=O-Gruppen hervorgerufen wird und eine recht deutliche Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ aufweist. Bei der Behandlung mit Methacrylsäure und O₂ oder H₂O ist diese Bande nur noch schwach nachweisbar. Unter Methacrylsäure, O₂ und H₂O fehlt sie gänzlich. In diesen drei Fällen ist aber die Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ intensiver zu erkennen. Durch die Behandlung mit N₂ / O₂ nehmen die Bandenintensitäten immer ab, bei dem Versuch mit Methacrylsäure am stärksten und bei dem Versuch mit O₂ schwächer. Nur bei dem Versuch mit H₂O verschwinden die Banden vollständig.

8.2.4 Acrylsäure

Bezüglich der CO₂-Produktion bei der Reaktionsgasaufgabe lassen sich in der Versuchsreihe mit Acrylsäure exakt die gleichen Beobachtungen machen, wie in der Versuchsreihe mit Methacrylsäure. Die Basislinie erfährt bei beiden Versuchen, bei denen kein Gasphasensauerstoff zugegen ist, einen deutlichen Anstieg, der ohne H₂O noch etwas intensiver ausfällt. Ist dagegen O₂ in der Reaktionsgasmischung vorhanden, steigt die Basislinie kaum an.

Bei allen Versuchen lassen sich Adsorbatbanden finden. Es treten keine Banden bei höheren $\tilde{\nu}$ als die Gasphasen-C=O-Banden der Acrylsäure (1781 und 1766 cm⁻¹) auf. In dem Bereich dieser Banden sieht man, bis auf den Versuch mit H₂O alleine, Banden negativer Intensität, die auf eine Verarmung der Gasphase an Acrylsäure in unmittelbarer Nähe des Katalysators hinweisen. Bei den Versuchen ohne H₂O beobachtet man zusätzlich bei 3580 cm⁻¹ eine Bande negativer Intensität im OH-Valenzschwingungsbereich, die der OH-Schwingung der Säuregruppe der Acrylsäure zugeordnet werden kann. Bei dem Versuch mit H₂O alleine ist im Bereich der C=O-Banden eine schwache positive Bande zu erkennen. Nach 2 Stunden unter Reaktionsgas läßt sie sich jedoch

nicht mehr nachweisen, so daß man von einer Schwankung der Gasphasenkonzentration der Acrylsäure als Ursache für diese Bande ausgehen kann. Lediglich bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine kann man eine Bande geringer Intensität bei 1745 cm^{-1} ausmachen, die auf eine Adsorption der Acrylsäure über die C=O-Gruppe schließen läßt. Bei den Versuchen mit O₂-Zusatz lassen sich vermehrt CO₂-Banden, hervorgerufen durch Grenzschichtphänomene, beobachten. Bei allen Versuchen treten Banden auf, die nach Tab. 8-4 antisymmetrischen Valenzschwingungsbanden von Oberflächenacrylaten zuzuordnen sind. Im einzelnen treten folgende Banden auf: 1533 cm^{-1} und 1518 cm^{-1} (Acrylsäure alleine), 1515 cm^{-1} (O₂), 1525 cm^{-1} und 1502 cm^{-1} (H₂O) und 1507 cm^{-1} (O₂ / H₂O). Die symmetrischen Valenzschwingungsbanden der Carboxylatgruppe können nicht nachgewiesen werden. Sie werden vermutlich von den Banden negativer Intensität bei 1408 cm^{-1} überdeckt, die zusammen mit den Banden negativer Intensität bei 3240 cm^{-1} für einen Verlust von Kristallwasser sprechen. Sie sind bei den beiden Versuchen ohne O₂-Zusatz etwas intensiver ausgebildet. Bei dem Versuch mit O₂ treten zwei Banden bei 1638 cm^{-1} und 1589 cm^{-1} auf. Bei dem H₂O-Versuch findet sich eine Bande bei 1608 cm^{-1} , bei O₂ / H₂O-Zugabe bei 1619 cm^{-1} . Bei diesen Banden handelt es sich entweder um OH-Deformationsschwingungsbanden oder um C=C-Valenzschwingungsbanden. Bei dem Versuch mit O₂ alleine können sie vermutlich C=C-Schwingungen zugeordnet werden, da keine Banden im OH-Valenzschwingungsbereich auftreten. Bei den Versuchen mit H₂O-Zusatz liegt aber eine Überlagerung beider Schwingungsformen vor, da die Banden zum einen auch bei dem Versuch mit O₂ alleine vorhanden sind und sich zum anderen bei den Versuchen mit H₂O-Zusatz Banden auch im OH-Valenzschwingungsbereich von $3600\text{ bis }3300\text{ cm}^{-1}$ finden lassen. Die geringsten Bandenintensitäten weist der Versuch mit O₂ / H₂O auf. Bei den anderen Versuchen liegen in etwa vergleichbare Bandenintensitäten vor. Bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine treten offensichtlich ausschließlich Acrylate als Adsorbate auf. Durch den Zusatz von O₂ und / oder H₂O entstehen dann auch andere Adsorbate (erkennbar an den C=C-Banden).

Lediglich bei den beiden Versuchen mit H₂O-Zusatz zeigen sich nach drei Stunden unter Reaktionsgas im Bereich der Gasphasen-C=O-Banden der Acrylsäure deutliche Banden negativer Intensität, die auf ein Anwachsen der Grenzschicht am Katalysator hinweisen. Unterstützt wird diese Beobachtung durch eine Bande negativer Intensität bei 3584 cm^{-1} , die auf OH-Schwingungen der Acrylsäure zurückzuführen ist.

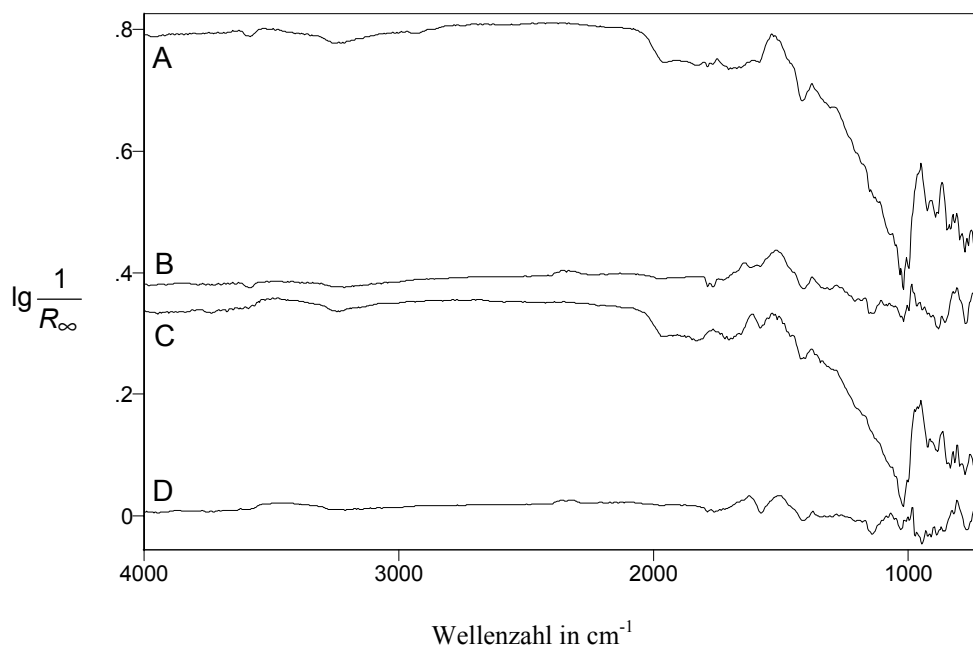


Abb. 8-12 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Acrylsäure in N_2 , B: 2 % Acrylsäure / 15 % O_2 in N_2 , C: 2 % Acrylsäure / 15 % H_2O in N_2 , D: 2 % Acrylsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei dem Versuch mit Acrylsäure ist nach dem kurzzeitigen Umschalten auf N_2 und anschließendem sofortigen Umschalten auf N_2 / O_2 eine deutliche CO_2 -Entwicklung zu beobachten. Danach lassen sich völlig andere Adsorbatbanden nachweisen. Die Banden liegen bei 1855, 1788, 1615, 1545 und $1470_{\text{Schulter}} \text{ cm}^{-1}$. Dies könnte bedeuten, daß durch die Sauerstoffaufnahme ein Teil der Acrylspezies abbrennt und ein Teil in Adsorbate umgewandelt wird, bei denen eine Stärkung der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung erfolgt. Es scheinen aber immer noch Reste von Acrylaten auf der Oberfläche vorzuliegen. Die Adsorbatbanden sind am ehesten vergleichbar mit denen, die bei der Behandlung von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit Methacrylsäure und O_2 entstehen. Bei dem Versuch mit O_2 sind nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 die Adsorbatbanden verschwunden. Es kann keine zusätzliche CO_2 -Produktion beobachtet werden, was bedeutet, daß die Adsorbate einfach nur desorbieren und nicht abbrennen. Die Banden negativer Intensität bei 3230 und 1408 cm^{-1} bleiben erhalten. Bei der Umschaltung auf N_2 / O_2 tritt nach der Behandlung mit Acrylsäure und H_2O der gleiche Effekt auf, wie bei dem Versuch mit Acrylsäure ohne Zusatzstoffe. Nach einer deutlichen CO_2 -Entwicklung treten völlig andere Adsorbatbanden auf. Die Banden liegen im einzelnen bei 1845, 1785, 1599, 1553 und

1471_{Schulter} cm⁻¹, wobei die letzte Schulter auch durch die Bande negativer Intensität bei 1414 cm⁻¹, die zusammen mit einer Bande negativer Intensität bei 3230 cm⁻¹ auf einen Verlust von Kristallwasser hinweist, vorgetäuscht werden kann. Zur Erklärung dieser neuen Banden können bei diesem Versuch die gleichen Argumente dienen, die bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine angeführt wurden. Auch bei dem Versuch mit O₂ / H₂O werden nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ die Adsorbatbanden ohne deutlich sichtbare zusätzliche CO₂-Entwicklung desorbiert. Es lassen sich anschließend keine Adsorbatbanden mehr nachweisen. Statt dessen finden sich intensivere Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm⁻¹, was auf einen weiteren Verlust von Kristallwasser hinweist. Zusätzlich kann man noch eine Bande negativer Intensität bei 1585 cm⁻¹ nachweisen. Diese Bande wird durch eine auf dem KBr entstandene Bande eines Deposites vorgetäuscht. Lediglich die Bande bei 1585 cm⁻¹ verliert an Intensität. Man kann also festhalten, daß in Gegenwart von O₂ nur Adsorbate gebildet werden, die wieder gut desorbierbar sind, während in den anderen Fällen nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ vermutlich wieder Coke-Banden entstehen. Bei allen Versuchen erfolgt durch die Behandlung mit N₂ / O₂ ein Absinken der Basislinie, das bei den Versuchen ohne O₂-Zusatz natürlich deutlicher ausgeprägt ist als bei den Versuchen mit O₂-Zusatz.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen lassen sich bei dieser Meßreihe, im Gegensatz zu der Behandlung mit Methacrylsäure, wieder zu erwartende Beobachtungen machen. Bei beiden Versuchen ohne O₂-Zusatz entstehen deutliche Banden negativer Intensität bei 1010 cm⁻¹ mit einer recht intensiven Bande nach höheren $\tilde{\nu}$, was auf einen Verlust von Me=O-Gruppen hinweist. Ist O₂ in der Reaktionsmischung vorhanden, können keine Banden erkannt werden. Bei allen Versuchsbedingungen erfolgt nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ eine vermehrte Ausbildung terminaler Me=O-Gruppen. Erkennbar ist dies bei dem Versuch mit Acrylsäure alleine daran, daß die Bande negativer Intensität völlig verschwindet. Bei Acrylsäure / H₂O verliert sie dagegen nur etwas an Intensität, bei den beiden Versuchen mit O₂-Zusatz bilden sich sogar Banden positiver Intensität aus.

8.2.5 Essigsäure

Die Reaktionsgasaufgabe bei der Behandlung mit Essigsäure mit und ohne Zusätzen führt bei diesem Katalysator zu den gleichen Beobachtungen, die auch an dem Heteropolysäuresalz getroffen werden konnten. Dies bezieht sich sowohl auf die CO- und CO₂-Produktion als auch auf den Basislinienanstieg.

Bei keinem der Versuche lassen sich Adsorbatbanden im Bereich der C=O-Valenzschwingungen nachweisen. Im Bereich der Gasphasen-C=O-Schwingungen der Essigsäure treten bei allen Versuchen Banden negativer Intensität auf. Diese sind bei den Versuchen unter Anwesenheit von O₂ intensiver ausgebildet als bei den Versuchen ohne O₂. Mit O₂ ist also der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht am Katalysator deutlicher ausgeprägt. Banden im Bereich der C=C-Schwingungen oder der OH-Deformationsschwingungen lassen sich bei allen Versuchen nachweisen. Sie finden sich bei 1611 (Essigsäure alleine), 1648 und 1619 (O₂), 1668 und 1616 (H₂O) und 1668 und 1617 cm⁻¹ (O₂ / H₂O). Bei den Versuchen mit H₂O-Zusatz besitzen insbesondere die Banden bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ eine höhere Intensität. Zusammen mit den Banden im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3550 bis 3200 cm⁻¹ kann man davon ausgehen, daß sie durch Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen werden. Im OH-Valenzschwingungsbereich treten ohne H₂O-Zusatz praktisch keine nachweisbaren Banden auf. Die Banden bei höheren $\tilde{\nu}$ können sowohl von C=C-Schwingungen als auch von stark nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschobenen C=O-Schwingungen verursacht werden. Letzteres würde für einen Angriff des Katalysators an dem Sauerstoffatom der C=O-Gruppe der Essigsäure sprechen. Diese Banden bei höheren $\tilde{\nu}$ sind aber alle sehr schwach ausgebildet, so daß deren Existenz nicht sicher ist. Des weiteren treten deutliche Banden bei 1519 und 1451 cm⁻¹ (Essigsäure alleine), 1518 cm⁻¹ (O₂), 1522 cm⁻¹ (H₂O) und 1523 cm⁻¹ (O₂ / H₂O) auf. Hierbei könnte es sich um Banden von carboxylisch gebundener Essigsäure handeln (vgl. Kapitel 8.1.5). Interessant ist, daß diese Banden nahezu identisch sind mit den Banden, die bei dem Versuch mit Acrylsäure auftreten, so daß auch dort ein Oberflächenacetat vorliegen könnte. Bei allen Versuchen ist bei ca. 1353 cm⁻¹ eine weitere Bande vorhanden, die vermutlich auch von dem Oberflächenacetat hervorgerufen wird. Die intensivsten Adsorbatbanden treten bei dem Versuch mit Essigsäure alleine auf. Am schwächsten sind die Banden bei dem Versuch mit O₂ / H₂O ausgebildet. Insbesondere bei den Versuchen ohne H₂O-Zusatz findet sich eine Bande negativer Intensität bei ca.

3590 cm^{-1} , die der OH-Schwingung der gasförmigen Essigsäure zugeordnet wird. Für den Verlust von Kristallwasser sprechen schwache Banden negativer Intensität bei 3230 und 1408 cm^{-1} .

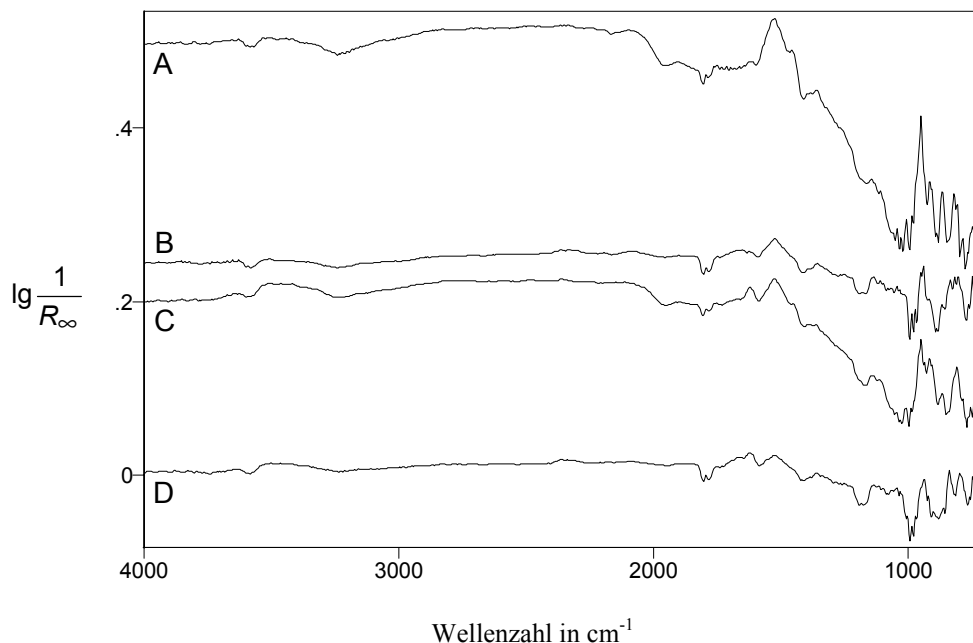


Abb. 8-13 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Essigsäure in N_2 , B: 2 % Essigsäure / 15 % O_2 in N_2 , C: 2 % Essigsäure / 15 % H_2O in N_2 , D: 2 % Essigsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Nach der Behandlung mit Essigsäure alleine erfolgt durch das Umschalten auf N_2 / O_2 eine deutliche CO_2 -Entwicklung, die sich nach kurzer Zeit auf einen niedrigeren Wert einstellt. Adsorbatbanden sind keine mehr nachweisbar, was auf ein Abbrennen der Adsorbate durch die O_2 -Zufuhr schließen läßt. Die Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} bleiben erhalten. Bei dem Versuch mit O_2 vermindert sich nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 allmählich die CO_2 -Produktion. Es lassen sich keine Adsorbate mehr nachweisen. Genau wie bei dem Versuch mit Essigsäure alleine, bleiben Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} bestehen bzw. werden sogar noch etwas verstärkt. Nach der Behandlung mit der Reaktionsgasmischung bei dem Versuch mit H_2O bewirkt das Umschalten auf N_2 / O_2 , genau wie bei dem Versuch mit Essigsäure alleine, eine anfänglich starke CO_2 -Entwicklung, die dann abflacht sowie einen totalen Verlust der Adsorbate. Die Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} gewin-

nen wieder etwas an Intensität. Bei der Behandlung mit O_2 / H_2O erfolgt beim Umschalten auf N_2 / O_2 , wie auch schon bei dem Versuch mit O_2 alleine, ein langsamer Rückgang der CO_2 -Produktion. Zusätzlich werden auch hier wieder die Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} intensiver. Bei allen Versuchen entsteht, wenn sie nicht schon vorher vorhanden war, eine Bande negativer Intensität bei ca. 1600 cm^{-1} , die durch eine Bande einer Ablagerung auf dem KBr vorgetäuscht wird.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen findet man, genau wie bei dem Versuch mit Acrylsäure, bei den Versuchen ohne O_2 -Zusatz intensive Banden negativer Intensität bei 1000 cm^{-1} mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Auch hier werden also wieder die terminalen $Me=O$ -Gruppen angegriffen. Deutlich geringer fällt die Bande bei den Versuchen aus, bei denen O_2 zugegen ist. Außerdem fehlt hier die Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Durch die Behandlung mit N_2 / O_2 verschwinden die Banden wieder, was, zusammen mit dem Abfall der Basislinien, für eine Reoxidation des Katalysators spricht. Die Basislinie senkt sich in allen Fällen wieder auf das ursprüngliche Niveau vor der jeweiligen Behandlung mit dem Reaktionsgas ab.

8.2.6 Aceton

In Bezug auf die CO_2 -Produktion bei der Reaktionsgasaufgabe läßt sich im Rahmen dieser Versuchsreihe feststellen, daß bei den beiden Versuchen ohne O_2 nur kurzfristig etwas CO_2 gebildet wird. In Gegenwart von O_2 entstehen deutliche Mengen an CO_2 , die jedoch bei dem Versuch mit H_2O -Zusatz wieder etwas vermindert werden. Bei allen Versuchen beobachtet man einen Anstieg der Basislinie. Dieser ist bei dem Versuch mit O_2 am schwächsten, bei den beiden Versuchen ohne O_2 mittelstark und bei dem Versuch mit O_2 / H_2O am stärksten ausgebildet.

In dieser Versuchsreihe lassen sich unter allen Bedingungen mehr oder weniger intensive Adsorbatbanden nachweisen. Bei den beiden Versuchen mit O_2 -Zusatz treten in der Nähe des Katalysators erhöhte CO_2 -Konzentrationen auf. Bei beiden Versuchen mit O_2 -Zusatz finden sich Banden negativer Intensität im Bereich der $C=O$ -Gasphasenbanden des Acetons (1739 cm^{-1}). Adsorbatbanden erkennt man bei höheren $\tilde{\nu}$ als der Gasphasen- $C=O$ -Bande des Acetons. Da im Aceton keine $C=C$ -Doppelbindung vorhanden ist,

muß, wenn man diese Banden C=O-Schwingungen zuordnet, ein Elektronenschub durch einen Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffatoms an der C=O-Gruppe erfolgen. Im einzelnen beobachtet man Banden bei folgender Lage: 1779 (Aceton alleine), 1800 (O₂), 1780 (H₂O) und 1797 und 1779 cm⁻¹ (O₂ / H₂O). Die exakte Bandenlage ist schwer zu bestimmen, da sie zum Teil durch die Banden negativer Intensität des Gasphasenacetons beeinflusst werden. Im Bereich der C=C-Doppelschwingungs- und OH-Deformationsschwingungsbanden läßt sich nur bei dem Versuch mit H₂O eine deutliche Bande bei 1607 cm⁻¹ erkennen. Zusammen mit der breiten Bande im OH-Valenzschwingungsbereich von 3600 bis 3300 cm⁻¹, die nur bei diesem Versuch auftritt, und der Tatsache, daß im Aceton keine C=C-Doppelbindung vorhanden ist, muß es sich dabei um Banden von Oberflächenhydroxylgruppen handeln. Außerdem zeigen sich noch Banden bei 1550 (Aceton alleine), 1546 (O₂, mit sehr breiter Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$), 1548 (H₂O) und 1550 cm⁻¹ (O₂ / H₂O, sehr schwach). Diese Banden lassen sich genau wie bei dem Heteropolysäuresalz (vgl. Kapitel 8.1.6) einem aus dem Aceton entstandenen Oberflächenacetat zuordnen. Alternativ kommt auch wieder eine Zugehörigkeit zu Coke-Ablagerungen in Frage.

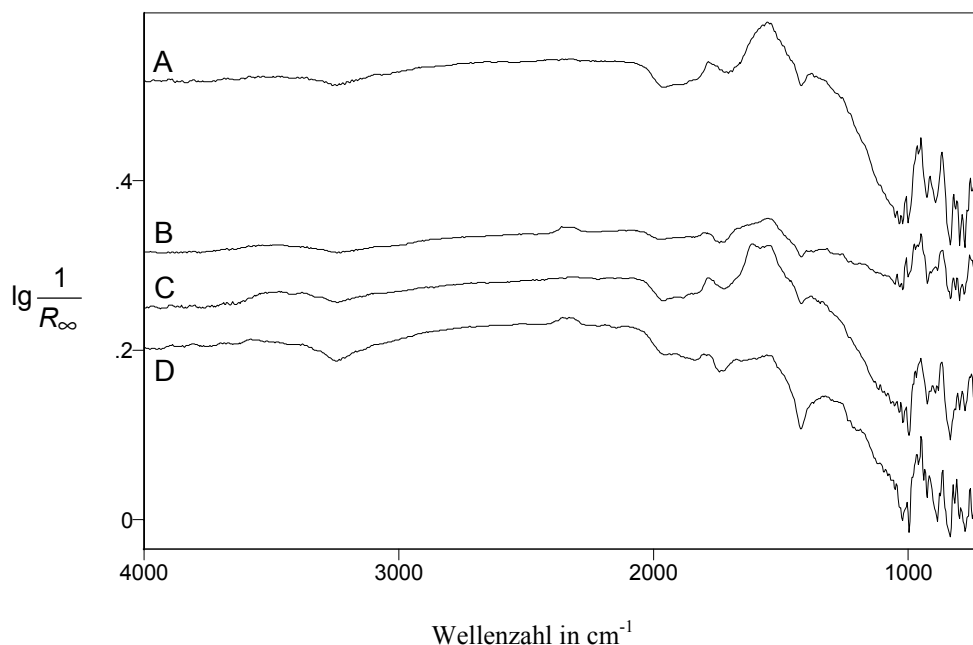


Abb. 8-14 Differenzspektren zwischen Mo₉V₃W_{1,2}O_x während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 2 % Aceton in N₂, B: 2 % Aceton / 15 % O₂ in N₂, C: 2 % Aceton / 15 % H₂O in N₂, D: 2 % Aceton / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Ein Verlust von Kristallwasser läßt sich bei allen Versuchen durch die Ausbildung von Banden negativer Intensität im Bereich der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 3240 und 1414 cm^{-1} nachweisen. Bei dem Versuch mit O_2 / H_2O sind die Banden am intensivsten. Warum dies ausgerechnet bei der Kombination von O_2 / H_2O in der Gasphase geschieht, ist nicht zu erklären. Bei den Versuchen mit O_2 -Zusatz weisen die Adsorbatbanden deutlich geringere Intensitäten auf als bei den Versuchen ohne O_2 . In Verbindung mit den CO_2 -Banden kann man davon ausgehen, daß hier eine Totaloxidation begünstigt wird.

Lediglich bei dem Versuch mit O_2 spaltet sich unter dem Reaktionsgas mit zunehmender Versuchsdauer aus der breiten Adsorbatbande eine Bande bei 1650 cm^{-1} ab. Dies könnte auf die Entstehung von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche hinweisen. Die Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} wird hier intensiver und läßt somit auf einen fortschreitenden Verlust von Kristallwasser schließen.

Bei dem Versuch mit Aceton alleine wird beim Umschalten auf N_2 / O_2 kurzfristig eine deutlich erhöhte CO_2 -Produktion beobachtet. Anschließend läßt sich ein leicht erhöhter Bereich von 2000 bis 1500 cm^{-1} feststellen, der aber vermutlich nicht mehr von Adsorbaten hervorgerufen wird. Die Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} ist jetzt besser zu erkennen. Auch die korrespondierende Bande bei 3240 cm^{-1} ist noch vorhanden. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 nimmt bei dem Versuch mit O_2 die CO_2 -Produktion deutlich ab. Adsorbatbanden kann man keine mehr nachweisen. Zusätzlich tritt noch eine Bande negativer Intensität bei 1626 cm^{-1} auf, die auf einen Verlust von Oberflächen-OH-Banden schließen läßt. Bei dem Versuch mit H_2O findet durch das Umschalten auf N_2 / O_2 , wie bei dem Versuch mit Aceton alleine, eine kurze heftige CO_2 -Entwicklung statt. Es erfolgt aber kein vollständiger Adsorbatabbrand. Man kann bei 1795 und 1583 cm^{-1} immer noch Banden erkennen, wobei die letzte Bande sehr breit ist. Auch die Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} bleiben erhalten. Nach der Behandlung mit O_2 / H_2O bewirkt das Umschalten auf N_2 / O_2 eine leichte Abnahme der CO_2 -Produktion. Die Adsorbatbanden, die auch schon unter Reaktionsbedingungen sehr geringe Intensität aufwiesen, lassen sich nicht mehr nachweisen. Die Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} bleiben bestehen. Die Basislinie sinkt bei allen Versuchen durch die Behandlung mit N_2 / O_2 ab, was einer Reoxidation des Katalysators entspricht. Lediglich bei dem Versuch, bei dem die Behandlung mit Aceton / H_2O er-

folgte, beobachtet man während der weiteren Spülung mit N_2 / O_2 eine leichte Abnahme der Intensitäten der Adsorbatbanden.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen tritt bis auf den Versuch mit Aceton / O_2 bei allen Versuchen eine intensive Bande negativer Intensität mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ auf. Hier können also auch die $Me=O$ -Gruppen in Gegenwart von O_2 angegriffen werden, allerdings nur, wenn auch Wasserdampf mit in der Reaktionsgasmischung vorkommt. Die Behandlung mit N_2 / O_2 bewirkt in allen Fällen das Verschwinden dieser Banden.

8.2.7 Isobutyraldehyd

Während der Reaktionsgasaufgabe läßt sich bei keinem der Versuche eine CO_2 -Produktion beobachten. Die Basislinie steigt dagegen in beiden Fällen an, was auf eine Reduktion des Katalysators hinweist. Der Anstieg ist bei der Behandlung mit Isobutyraldehyd ohne Zusätze etwa doppelt so hoch wie bei dem Versuch mit Wasserdampf.

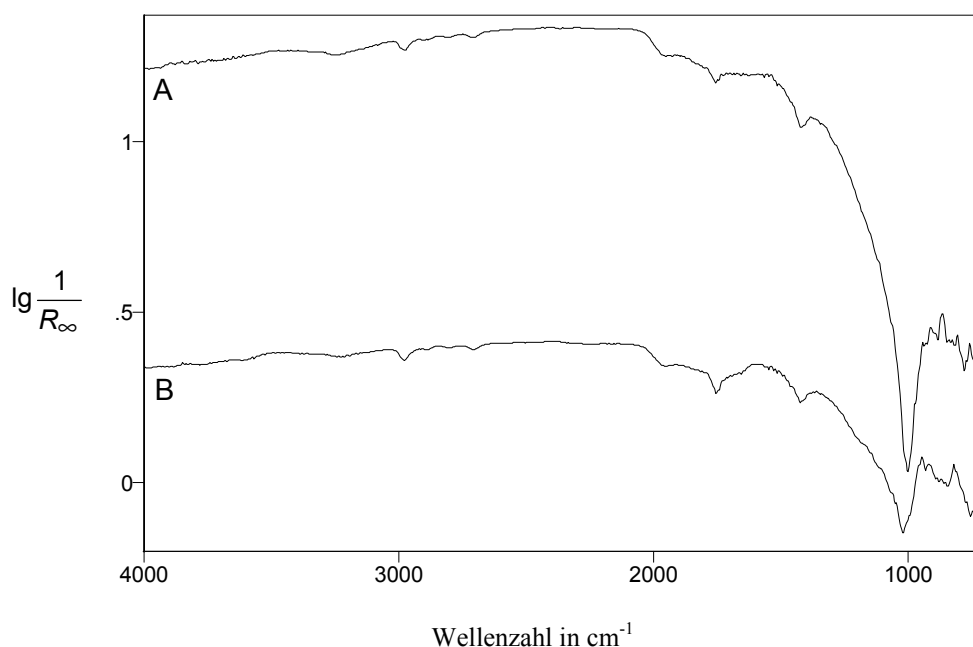


Abb. 8-15 Differenzspektren zwischen $Mo_9V_3W_{1,2}O_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Isobutyraldehyd in N_2 , B: 5 % Isobutyraldehyd / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei beiden Versuchen dieser Meßreihe lassen sich keine Adsorbatbanden nachweisen. Banden negativer Intensität im Bereich der Banden des gasförmigen Isobutyraldehyds treten dagegen in beiden Fällen auf (2976, 2890, 2800, 2708 und 1752 cm^{-1}). Dies deutet darauf hin, daß der Aldehyd, im Gegensatz zu der Beobachtung an dem Heteropolysäuresalz, an dem Mischoxidkatalysator abreagiert. Hierbei wird auch wieder Kristallwasser entfernt, was man an den beiden schwachen Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} erkennt. Die Kristallwasserentfernung ist unabhängig von der Anwesenheit von Wasserdampf in der Gasphase.

Bei dem Versuch mit Isobutyraldehyd alleine erkennt man nach dem Umschalten auf N_2 keine deutlichen Unterschiede zu dem Spektrum unter Reaktionsbedingungen. Die Zudosierung von O_2 bewirkt eine deutliche CO_2 -Produktion. Außerdem erfolgt eine deutliche Verschiebung der Basislinie des Katalysators, was, wie sich nach dem Ausbau der Probe herausstellt, darauf zurückzuführen ist, daß der Katalysator teilweise aus dem Probenbehälter herausgeschleudert wurde. Da sich danach auch Katalysatorpulver auf dem KBr befindet, ist eine weitere Betrachtung der Spektren nicht sinnvoll. Der Katalysator wird von dem Isobutyraldehyd offensichtlich so stark reduziert, daß die O_2 -Zufuhr eine explosionsartige Reoxidation bewirkt. Betrachtet man die Spektren bei dem Versuch mit Wasserzusatz, so kann man die gleichen Beobachtungen machen. Diese Erscheinung tritt bei dem Heteropolysäuresalz nicht auf.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen beobachtet man bei beiden Versuchen eine intensive, recht scharfe Bande negativer Intensität bei 997 cm^{-1} , der insbesondere eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ fehlt. Sie ist bei der Behandlung mit Isobutyraldehyd alleine wesentlich intensiver als bei dem Versuch mit Wasserdampf. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 scheinen die Banden etwas an Intensität zu verlieren. Gleichzeitig sinken auch die Basislinien ab. Aufgrund des Herausschleuderns des Katalysators können hier jedoch keine sicheren Aussagen getroffen werden.

8.2.8 Isobuttersäure

Bei beiden Versuchen beobachtet man bei der Reaktionsgasaufgabe, daß etwas CO_2 gebildet wird, was für eine Totaloxidation der Isobuttersäure spricht. Der in beiden Fällen zu beobachtende Anstieg der Basislinie ist ein Indiz für die Reduktion des Katalysators. Er ist bei dem Versuch ohne Wasserdampf deutlich stärker ausgeprägt als bei dem Versuch ohne H_2O -Zusatz.

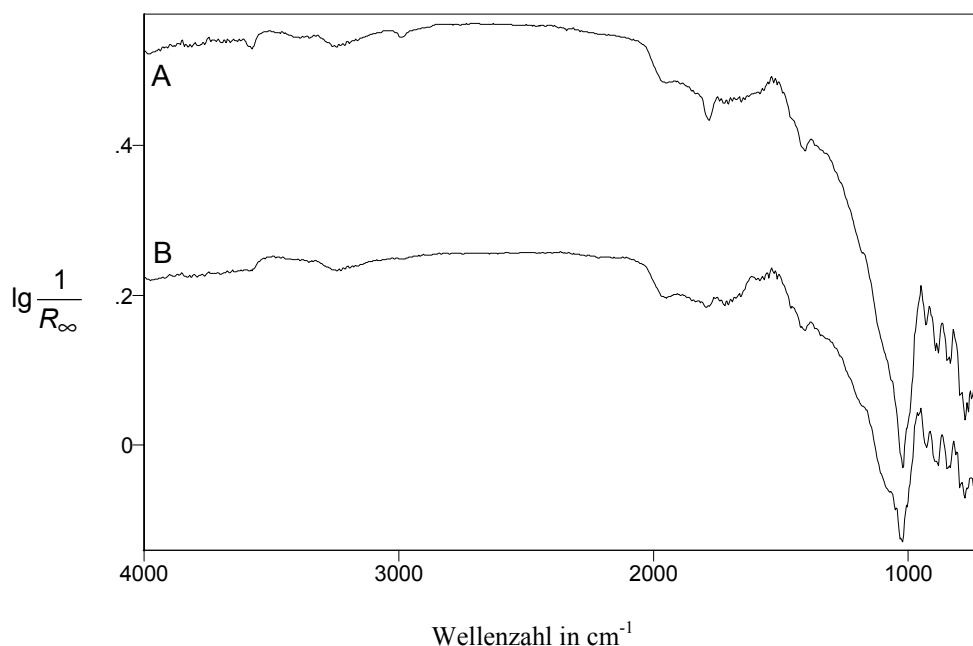


Abb. 8-16 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Isobuttersäure in N_2 , B: 2 % Isobuttersäure / 15 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an dem Heteropolysäuresalz führt die Adsorption von Isobuttersäure ohne Zusätze in der Gasphase lediglich zu einer breiten Bande bei 1530 cm^{-1} , die sich eventuell einer antisymmetrischen Carboxylatgruppe zuordnen läßt. Nach [85] liegen bei 1650 bis 1550 cm^{-1} die Banden der antisymmetrischen Carboxylate. Die entsprechende Bande der symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe, die nach [85] bei 1440 bis 1360 cm^{-1} angesiedelt ist, kann bei 1377 cm^{-1} nachgewiesen werden. Banden positiver Intensität im OH-Schwingungsbereich treten nicht auf, wohl aber schwache Banden negativer Intensität bei 3240 und 1400 cm^{-1} , die auf einen Verlust von Kristallwasser hinweisen. Schwache Banden negativer Intensität

bei 3579, 2986 und 1777 cm^{-1} zeigen, daß die Isobuttersäure aus der Gasphase entfernt wird, um an dem Katalysator zu adsorbieren. Betrachtet man den Versuch, bei dem zusätzlich Wasserdampf in die Gasphase eindosiert wird, so zeigen sich die gleichen Banden. Allerdings können hier im Bereich der OH-Valenzschwingung bei 3500 cm^{-1} und der OH-Deformationsschwingungen bei 1610 cm^{-1} Banden beobachtet werden, die durch die Adsorption von Wasser aus der Gasphase hervorgerufen werden müssen. Die Banden negativer Intensität der Isobuttersäure sind schwächer ausgebildet als bei dem Versuch ohne Wasserdampf, was entweder auf eine geringere Grenzsichtdicke oder eine geringere Adsorption schließen läßt.

Das Umschalten auf N_2 bewirkt im Falle der vorherigen Behandlung mit Isobuttersäure alleine, daß die Adsorbatbanden geringer werden. Die O_2 -Zufuhr führt zu einem vollständigen Verlust der Adsorbatbanden, verbunden mit einer kurzfristigen CO_2 -Produktion. Die beiden Banden negativer Intensität bei 3240 und 1418 cm^{-1} , die auf einen Verlust von Kristallwasser hinweisen, bleiben erhalten. Die gleiche Beobachtung kann auch bei dem Versuch mit H_2O -Zusatz gemacht werden. Die Basislinie sinkt bei beiden Versuchen durch die Behandlung mit O_2 wieder nahezu auf das Nullniveau ab, so daß man davon ausgehen kann, daß der Katalysator wieder reoxidiert wird.

Betrachtet man den Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen, so stellt man fest, daß sich bei beiden Versuchen eine Bande bei 1014 cm^{-1} ausbildet, die auf einen Verlust von $\text{Me}=\text{O}$ -Gruppen schließen läßt. Diese Bande ist bei dem Versuch ohne H_2O -Zusatz deutlich intensiver ausgebildet. Durch die Behandlung mit N_2 / O_2 verschwindet sie vollständig, diese Zentren des Katalysators können also regeneriert werden.

8.3 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei verschiedenen Temperaturen

Bei allen Temperaturen könnte man auch unabhängig von den Sondenmolekülen OH-Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} erkennen, die auf einen Verlust von konstitutionellem Wasser oder nach Mestl et al. [16] auf einen Verlust Molybdänhydratschwingungen in H-Bronzen hinweisen würden. Aufgrund der teilweise intensiven OH-Banden positiver Intensität ist es jedoch schwierig, zu entscheiden, ob diese Banden wirklich vorliegen oder nur vorgetäuscht werden. Eine interessante Beobachtung läßt sich machen, wenn man die Spektren bei verschiedenen Temperaturen vergleicht. Die Spektren unter N_2 / O_2 weisen bei beiden untersuchten Aldehyden immer, mit Ausnahme des Bereiches der Metall-Sauerstoff-Schwingungen, eine sehr große Ähnlichkeit zu den Spektren unter Reaktionsgas auf, die bei 50° höherer Temperatur aufgenommen werden. Bei den beiden Säuren tritt dieser Effekt nicht mehr in der gleichen Deutlichkeit auf.

8.3.1 Methacrolein / O_2 / H_2O

Mit steigender Temperatur erfährt die Basislinie einen leichten Anstieg. Ein drastischer Anstieg, wie bei dem Versuch an dem Mischoxidkatalysator bei 300°C kann hier nicht beobachtet werden. Bis auf den Versuch bei 100°C , bei dem keine Veränderung stattfindet, tritt nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 immer eine Reoxidation, erkennbar an dem Absinken der Basislinie, auf. Die Adsorbatbanden verlieren mit steigender Temperatur an Intensität. Im Metall-Sauerstoff-Kombinations- oder Obertonbereich [16], [20], [26] entwickeln sich unter Reaktionsgas immer Banden negativer Intensität bei 2124 , 2043 und 1940 cm^{-1} . Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren sie bei allen Temperaturen wieder an Intensität und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Die Bandenlagen der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen sind in der Tab. 8-5 zusammengefaßt.

Ebenso wie bei der Versuchsreihe mit Acrolein lassen sich hier bei 100°C die intensivsten Adsorbatbanden nachweisen. Mit steigender Temperatur nimmt die Bandenintensität ab. Während einige Banden völlig verschwinden, werden andere Banden sichtbar, die vorher entweder nicht vorhanden waren oder von den intensiven Adsorbatbanden überdeckt wurden. Vergleicht man die Spektren, die bei der Meßreihe mit Acrolein er-

halten wurden, mit den Spektren der Meßreihe mit Methacrolein, so stellt man insgesamt fest, daß sie nahezu identische Verläufe aufweisen. Unter den gewählten Bedingungen kann man also bei diesem Katalysator keine signifikanten Unterschiede in der Adsorption der beiden Edukte erkennen.

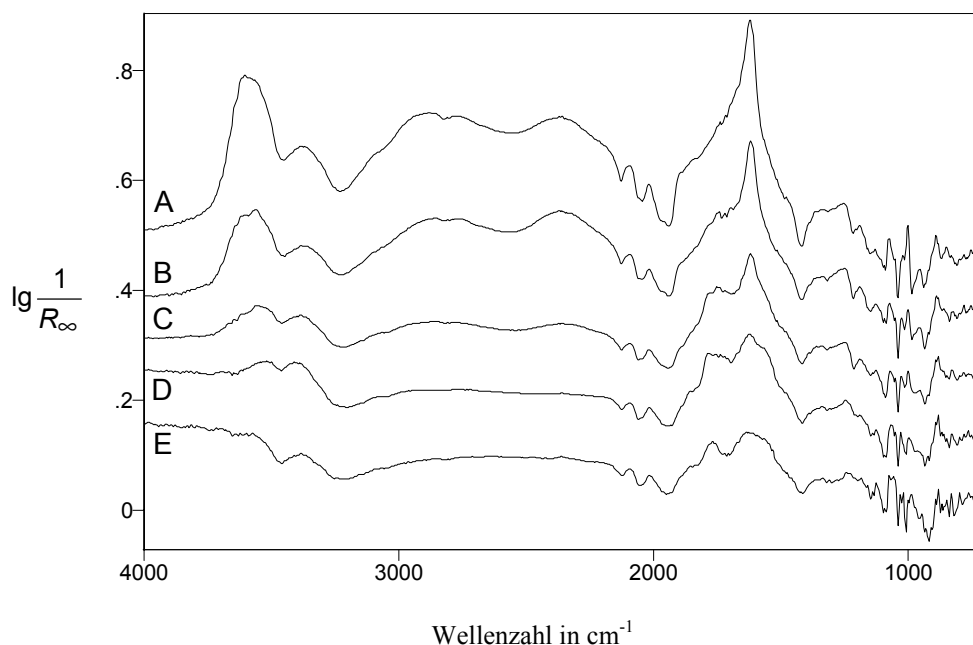


Abb. 8-17 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 5 % Methacrolein / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 100 °C, B: 150 °C, C: 200 °C, D: 250 °C, E: 300 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im OH-Schwingungsbereich bilden sich bei dem Versuch bei 100 °C sehr intensive Banden aus. Im einzelnen sind dies Banden im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3600 und 3380 cm^{-1} und im OH-Deformationsschwingungsbereich bei 1615 cm^{-1} , die von molekular adsorbiertem Wasser oder Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen werden. Zwei sehr breite Banden bei 2900 und 2360 cm^{-1} werden ebenfalls durch die Wasseraufgabe verursacht. Nach [106] weisen OH-Gruppen, die auf oxidischen Oberflächen lokalisiert sind, Banden bei $\geq 2500 \text{ cm}^{-1}$ auf. Isolierte OH-Gruppen, die z. B. nicht über Wasserstoffbrücken vernetzt sind, besitzen dagegen schärfere Banden und liegen bei $\tilde{\nu} \geq 3600 \text{ cm}^{-1}$. Bei der Reaktionsgasaufgabe bildet sich zu Beginn bereits eine Bande bei 1606 cm^{-1} aus, ohne daß eine Bande im OH-Valenzschwingungsbereich oder Gasphasenbanden zu erkennen sind. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Bande bei 1615 cm^{-1} durch eine Überlagerung von Adsorbat- und OH-Schwingungen

verursacht wird. Eine CO_2 -Entwicklung läßt sich nicht beobachten. Weitere Banden, insbesondere im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich, treten nicht auf. Aufgrund der hohen Intensität der OH-Bande können eventuell vorhandene Adsorbatbanden aber auch überdeckt werden. Genau wie bei dem Versuch mit Acrolein kann man an der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ beobachten. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 ist diese Schulter etwas besser zu erkennen und kann in etwa 1720 cm^{-1} zugeordnet werden. Da eine Zuordnung zu einer exakten Wellenzahl nicht möglich ist, kann eine Interpretation der Verschiebung gegenüber den Banden des gasförmigen Methacroleins (1727 und 1716 cm^{-1}) nicht erfolgen. Bei 1508 und 1474 cm^{-1} sind zwei sehr schwache Banden angedeutet, die eventuell einem Oberflächencarboxylat der Methacrylsäure zugeordnet werden können. Dabei würde nach [72] die erste Bande von einer antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe und die zweite Bande von einer antisymmetrischen Schwingung der CH_3 -Gruppe hervorgerufen. Eine symmetrische Schwingung der Carboxylatgruppe kann dagegen nicht nachgewiesen werden. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 lassen sich noch alle Banden detektieren. Die Spülung bewirkt eine deutliche Intensitätsabnahme, insbesondere der OH-Banden. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Acrolein (vgl. Kapitel 8.3.2) tritt hier aber keine deutliche Bande im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich in Erscheinung. Dies bedeutet, daß diese Adsorbatspezies entweder bei Methacrolein bei 100°C überhaupt nicht ausgebildet werden kann oder aber in deutlich geringeren Mengen. Für letzteres spricht, daß eine Schulter in dem fraglichen Bereich an der OH-Deformationsschwingungsbande auftritt. Die OH-Bande bei 3600 cm^{-1} verliert überdurchschnittlich an Intensität, so daß bei 3560 cm^{-1} eine weitere OH-Bande sichtbar wird, die bei dem Versuch mit Acrolein von Beginn an zu sehen war. Die anderen OH-Banden zeigen keine signifikanten Änderungen bezüglich ihrer Bandenlage. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Banden erkennt man neben einer schwachen Bande negativer Intensität bei 1085 cm^{-1} drei intensive Banden negativer Intensität bei 1035 , 980 und 934 cm^{-1} . Diese Banden sprechen für eine Beteiligung von $\text{P}-\text{O}$ -, $\text{V}=\text{O}$ -, $\text{Mo}=\text{O}$ - und eckenverknüpften $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ -Gruppen an der Adsorption. Eine weitere schwache Bande negativer Intensität bei 1007 cm^{-1} könnte auch $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen zugeordnet werden. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 werden die drei intensiveren Banden abgeschwächt.

Erhöht man die Versuchstemperatur auf 150°C , so zeigen sich, bis auf wenige Ausnahmen die gleichen Banden wie bei 100°C , allerdings mit geringeren Intensitäten. Die

OH-Valenzschwingungsbande bei 3600 cm^{-1} ist relativ zu der Bande bei 3560 cm^{-1} in der Intensität vermindert. Im Bereich der C=O-Schwingungen läßt sich jetzt an der weniger intensiven OH-Deformationsschwingungsbande bei 1612 cm^{-1} eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ nachweisen, die deutlicher ausgeprägt ist als bei dem Versuch bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 erkennt man, daß diese Schulter durch eine Bande bei 1738 cm^{-1} hervorgerufen wird. Da sie gegenüber den C=O-Banden des gasförmigen Methacroleins (1727 und 1716 cm^{-1} ; gasförmige Methacrylsäure: 1764 cm^{-1}) nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, muß eine Stärkung der C=O-Bindung erfolgen. Erklären kann man dies entweder durch einen Angriff an der C=C-Doppelbindung oder durch den Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Carbonylkohlenstoffatom, wobei die letzte Erklärung zu favorisieren ist (vgl. unten). Interessant ist, daß diese Oberflächenspezies, im Gegensatz zu dem Versuch mit Acrolein erst bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgebildet werden kann. Analog der in der Tab. 3-1 für Acrolein beschriebenen Adsorbate sollte es sich hier um ein carbonylisch gebundenes Methacrolein handeln. Die beiden sehr schwachen Banden bei 1509 und 1475 cm^{-1} lassen sich genau wie bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachweisen. Während der Reaktionsgasaufgabe macht man die gleichen Beobachtungen wie bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine CO_2 -Produktion tritt während der Reaktionsgasaufgabe nicht auf. Beim Umschalten auf N_2 / O_2 beobachtet man bei dieser Temperatur eine ausgeprägtere Abnahme der Bandenintensitäten der OH-Banden. Insbesondere die breiten Banden zwischen 3000 und 2100 cm^{-1} sind nahezu vollständig verschwunden. Die OH-Valenzschwingungsbande bei 3600 cm^{-1} ist ebenfalls verschwunden, was in einer Verschiebung der Bande bei 3560 cm^{-1} nach 3515 cm^{-1} resultiert. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 ist, wie bereits erwähnt, die C=O-Bande der adsorbierten Spezies bei 1738 cm^{-1} zu erkennen, da die Intensität der OH-Deformationsschwingungsbande abgenommen hat. An der C=O-Bande bei 1738 cm^{-1} zeigt sich außerdem eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei 1776 cm^{-1} , die bereits einen ersten Hinweis auf die Ausbildung von undefinierten Depositen auf der Oberfläche liefert. Beide Banden bei 1509 und 1475 cm^{-1} können nicht mehr nachgewiesen werden. Statt dessen erkennt man im C-H-Schwingungsbereich eine schwache Bande bei 2938 cm^{-1} . Aufgrund der schwachen Intensität dieser Bande sollte sie aber nicht überbewertet werden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich finden sich Banden negativer Intensität bei 1085 , 1034 , 1007 , 980 und 930 cm^{-1} . Diese können von links nach rechts P-O-, V=O-, Mo=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen zugeordnet werden und sprechen für eine Beteiligung dieser Gruppierungen an der Adsorption. Besonders intensiv sind die Banden bei 1034 und

930 cm^{-1} ausgebildet. Beim Umschalten auf N_2 / O_2 verlieren diese beiden Banden deutlich an Intensität, während bei den anderen Banden keine Veränderungen zu erkennen sind.

Tab. 8-5 Bandenlagen der C=O-Schwingungen in den Versuchsreihen mit Acrolein und Methacrolein bei verschiedenen Temperaturen.

C=O-Bande in cm^{-1} Acroleinversuch	C=O-Bande in cm^{-1} Methacroleinversuch	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Gase, die über den Katalysator strömen
$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei verschiedenen Temperaturen (Kapitel 8.3.1 und 8.3.2)			
1694 _{Schulter} 1701	-- 1720 _{Schulter}	100	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1697 _{Schulter} 1712	1738 _{Schulter} 1738	150	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1777 1782 / 1738	1747 1784 / 1748	200	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1780 1780	1780 1787	250	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1777 / 1762 _{gasf. Säure} --	1766 _{gasf. Säure} 1781	300	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bei verschiedenen Temperaturen (Kapitel 8.4.1 und 8.4.2)			
1680 _{Schulter} 1695	1780 _{Schulter} / 1720 _{Schulter} 1780 _{Schulter} / 1720 _{Schulter}	100	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1770 _{Schulter} 1780 _{Schulter} / 1740 - 1690	1780 1780	150	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1781 / 1768 _{beide gasf. Säure} 1789	1782 / 1753 1782	200	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1781 / 1765 _{beide gasf. Säure} 1789	1785 / 1751 _{Schulter} 1790	250	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1780 / 1762 _{beide gasf. Säure} --	1792 --	300	Aldehyd / O_2 / H_2O N_2 / O_2
1731 und 1711	1727 und 1716	Gasförmiger Aldehyd	
1781 und 1768	1764	Gasförmige Säure	

Eine CO_2 -Entwicklung kann bei der Behandlung des Katalysators bei 200 °C nicht nachgewiesen werden. Wie auch schon bei den Versuchen bei niedrigerer Temperatur erfolgt die Zudosierung des Wassers etwas verzögert. Die OH-Bande bei ca. 3400 cm^{-1} wird aber bereits ausgebildet, bevor Wasser zudosiert wird. Diese OH-Gruppen müssen durch eine H-Abstraktion des Methacroleins aus Katalysatorsauerstoffatomen gebildet werden. Eine OH-Bande bei 3600 cm^{-1} läßt sich nicht mehr nachweisen. Im OH-Valenzschwingungsbereich treten noch breite Banden auf, die ihr Intensitätsmaximum bei 3560 und 3380 cm^{-1} besitzen. Die Bande im OH-Deformationsschwingungsbereich findet sich bei 1614 cm^{-1} . Die breiten Banden zwischen 3000 und 2100 cm^{-1} weisen nur noch eine sehr geringe Intensität auf. Mit steigender Temperatur bilden sich also immer weniger OH-Oberflächenbanden bzw. molekular adsorbiertes Wasser aus. Im C=O-Valenzschwingungsbereich erkennt man einen breiten Bereich, der von Adsorbaten hervorgerufen werden sollte. Er erstreckt sich von einer Schulter bei 1775 cm^{-1} bis zu ca. 1690 cm^{-1} . In diesem Bereich kann man neben einer Adsorbatbande bei 1747 cm^{-1} auch schwache Banden finden, die mit 1732 und 1716 cm^{-1} nur minimal von den Banden des gasförmigen Methacroleins (1727 und 1716 cm^{-1}) abweichen. Diese Banden werden durch geringfügige Konzentrationsschwankungen der C=O-Gasphasenbanden des Acroleins vorgetäuscht. Die Bande bei 1747 cm^{-1} liegt bei noch höheren $\tilde{\nu}$ als bei dem Versuch bei 150 °C und sollte ebenfalls einer carbonylisch gebundenen Oberflächenspezies zugeordnet werden. Die C=O-Bindung ist gegenüber der Gasphase noch weiter gestärkt. Mit steigender Temperatur wird eine Oberflächenspezies erzeugt, deren C=O-Gruppe immer näher an der C=O-Gruppe der Methacrylsäure liegt. Die bereits bei den vorherigen Versuchen kaum zu erkennenden Banden bei 1510 und 1474 cm^{-1} lassen sich jetzt nicht mehr nachweisen. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt eine deutliche Verminderung der Bandenintensitäten im OH-Bereich. Bis auf die Banden zwischen 3000 und 2100 cm^{-1} , die nicht mehr zu erkennen sind, lassen sich aber immer noch deutliche Banden im OH-Schwingungsbereich nachweisen. Sie finden sich bei den gleichen Bandenlagen. Lediglich an der OH-Deformationsschwingungsbande ist eine Schulter bei 1576 cm^{-1} neu ausgebildet, die einer antisymmetrischen Valenzschwingung eines Oberflächencarboxylates zugeordnet werden kann. Im Bereich der C=O-Banden zeigen sich im Gegensatz zu den In-situ-Bedingungen jetzt deutlich zwei Banden bei 1784 und 1748 cm^{-1} . Die Zuordnung der zweiten Bande erfolgte bereits weiter oben. Die erste Bande liegt bei höheren $\tilde{\nu}$ als die Bande von gasförmiger Methacrylsäure (1764 cm^{-1}). Hierbei handelt es sich vermutlich genau wie bei der leichten Schulter bei

1845 cm^{-1} um Coke-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Dabei könnte die Schulter bei 1845 cm^{-1} nach [93] von einer C=O-Schwingung anhydridischer Verbindungen oder einer C=C-Schwingung in Allenen hervorgerufen werden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich finden sich jetzt nur noch Banden negativer Intensität bei 1085, 1034, 1007 und 930 cm^{-1} (Zuordnung vgl. oben). Bis auf die Bande bei 1007 cm^{-1} sind die Banden alle recht intensiv. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verschwinden diese Banden. Lediglich die vorher intensivste V=O-Bande bleibt mit geringerer Intensität erhalten.

Betrachtet man das Anstellen des Reaktionsgases bei 250 °C, kann man ebenfalls keine CO_2 -Entwicklung erkennen. Banden zwischen 3000 und 2100 cm^{-1} lassen sich nicht nachweisen. Bei diesem Versuch treten sowohl im OH-Deformationsschwingungsbereich bei 1617 cm^{-1} als auch im Bereich der OH-Valenzschwingungen bei 3500 und 3414 cm^{-1} Banden auf. Deren Ausbildung erfolgt parallel und ist bereits einige Zeit abgeschlossen, bevor Banden von gasförmigem Wasser zu sehen sind. Dies bedeutet, daß die Banden nicht von dem gasförmigen Wasser verursacht werden können. Außerdem kann man, ähnlich wie bei Acrolein, aus diesen Beobachtungen schließen, daß die Bande bei 1617 cm^{-1} zumindest nicht ausschließlich von C=C-Gruppen von Adsorbaten, sondern von OH-Gruppen, die sich erst bei der Methacroleinaufgabe ausbilden, hervorgerufen wird. Das Methacrolein erfährt also eine H-Abstraktion. Die Bandenintensitäten sind gegenüber den vorherigen Versuchen wieder etwas schwächer geworden. Im C=O-Valenzschwingungsbereich läßt sich die gleiche Beobachtung machen, wie bei dem Versuch bei 200 °C. Es findet sich ein breiter Bereich, der von Adsorbaten hervorgerufen wird. Er erstreckt sich von einer Bande bei 1780 cm^{-1} bis zu ca. 1695 cm^{-1} . Zwei schwache Banden treten bei 1731 und 1717 cm^{-1} durch geringfügige Schwankungen der Gasphasenkonzentration des Methacroleins (1727 und 1716 cm^{-1}) auf. Genau wie bei dem Versuch bei 200 °C beobachtet man bei 250°C keine Adsorbatform, bei der die C=O-Bindung geschwächt ist. An der Bande bei 1780 cm^{-1} zeigt sich bei 1852 cm^{-1} eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Die Zuordnung der Banden erfolgt analog des Versuches bei 200 °C. Des weiteren finden sich eine deutliche Schulter bei 1563 cm^{-1} und eine schwächere Schulter bei 1473 cm^{-1} . Die erste Schulter kann einer antisymmetrischen Schwingung eines Methacrylates zugeordnet werden (vgl. Kapitel 8.1.1). Bei der zweiten Schulter könnte es sich nach [72] um eine antisymmetrischen Schwingung einer CH_3 -Gruppe handeln. Eine symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe ist nicht

nachweisbar. Ein weiterer Hinweis auf die Zuordnung der Bande bei 1615 cm^{-1} liefert die Spülung mit N_2 / O_2 . Während die OH-Banden im Valenzschwingungsbereich deutlich reduziert werden, bleibt diese Bande mit hoher Intensität bestehen, so daß sie nicht ausschließlich von OH-Gruppen verursacht werden kann, sondern zumindest teilweise durch C=C-Schwingungen hervorgerufen werden muß. Da also offensichtlich die C=C-Bindung intakt bleibt, folgt, in Verbindung mit der C=O-Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ als bei gasförmigem Methacrolein, daß, genau wie bei Acrolein, ein Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Carbonylkohlenstoffatom erfolgt. Hierbei bildet sich, wie bereits bei den vorherigen Temperaturen postuliert, analog der Tab. 3-1 ein carbonylisch gebundenes Methacrolein aus. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 lassen sich einige Banden nachweisen: Die Schulter bei 1852 cm^{-1} ist immer noch vorhanden. Bei 1787 cm^{-1} ist eine scharfe Bande zu erkennen, deren Zuordnung analog zu dem Versuch bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt. Die überwiegend von C=C-Schwingungen hervorgerufene Bande bei 1615 cm^{-1} ist immer noch vorhanden. Zusätzlich kann man bei 1557 cm^{-1} noch eine Bande und bei 1475 cm^{-1} eine schwache Schulter erkennen (Zuordnung vgl. oben). Da also die CH_3 -Gruppe auch bei dieser Temperatur noch intakt zu sein scheint, kann der Angriff des Katalysators auch nicht an dieser Gruppe erfolgen. Außerdem ist noch eine Bande bei 1214 cm^{-1} zu erkennen, die ebenfalls Methacrylaten zugeordnet werden sollte. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich treten unter Reaktionsgas bei 1087, 1034, 1003 und 930 cm^{-1} Banden negativer Intensität auf, die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen hinweisen. Hier weisen alle vier Banden eine recht hohe Intensität auf. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 lassen sich lediglich die P-O- und die V=O-Bande mit geringerer Intensität nachweisen. Die anderen beiden Gruppen wurden also offensichtlich regeneriert.

Wird der Katalysator bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ mit Reaktionsgas behandelt, so kann man bei dieser Temperatur praktisch keine OH-Valenzschwingungsbanden positiver Intensität beobachten. Außerdem ist eine CO_2 -Entwicklung zu erkennen. Im C=O-Valenzschwingungsbereich findet sich jetzt eine Bande bei 1766 cm^{-1} . In Verbindung mit den im folgenden beschriebenen Beobachtungen bezüglich der C=C-Bande sollte es sich dabei um ein Adsorbat handeln, bei dem ein Angriff eines nucleophilen Sauerstoffatoms an dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe erfolgt. Da gasförmige Methacrylsäure eine intensive C=O-Bande bei 1764 cm^{-1} besitzt, kann es sich natürlich auch um eine Bande der entstehenden Säure handeln. Im OH-Deformationsschwingungs- oder C=C-Doppelbin-

dungsbereich erkennt man eine Bande bei 1616 cm^{-1} , die noch eine Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bei ca. 1560 cm^{-1} aufweist. Eine eindeutige Bandenzuordnung bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist nicht möglich. Da sich im OH-Valenzschwingungsbereich keine Banden positiver Intensität ausbilden, muß diese Bande von C=C-Gruppen hervorgerufen werden. Damit kann man davon ausgehen, daß die C=C-Gruppen bei diesem Versuch bei der Adsorption im wesentlichen erhalten bleiben. Dies bedeutet weiterhin, daß die Stärkung der C=O-Bindung und damit die Bandenverschiebung nach höheren $\tilde{\nu}$ gegenüber dem Gasphasenmethacrolein nur durch einen Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an der C=O-Gruppe erklärt werden kann. OH-Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} weisen auf einen Verlust von konstitutionellem Wasser hin. Eine weitere Bande negativer Intensität bei 3460 cm^{-1} zeigt einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen an. Bei ca. 1600 cm^{-1} kann aufgrund der intensiven Adsorbatbanden keine korrespondierende Bande negativer Intensität detektiert werden. Beim Umschalten auf N_2 / O_2 zeigt sich ein Bild, das, genau wie bei Acrolein (vgl. Kapitel 8.3.2), von den bei allen anderen Temperaturen gemachten Beobachtungen deutlich abweicht. Im Bereich der OH-Valenzschwingungsbanden tritt bei 3450 cm^{-1} eine deutlich ausgeprägte Bande negativer Intensität auf. Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen kann man lediglich eine schwache Bande bei 1781 cm^{-1} erkennen. Die C=C-Doppelbindungsbande ist immer noch bei 1632 cm^{-1} vorhanden. Aus der Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ haben sich zwei breite Banden bei 1589 und 1553 cm^{-1} ausgebildet, die entweder auf die Ausbildung eines Oberflächenmethacrylates hindeuten oder, wie die anderen Banden auch, von Coke-Ablagerungen hervorgerufen werden. Alle anderen Banden sind verschwunden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich erkennt man deutliche Banden negativer Intensität bei 1087 , 1033 , 1003 und 910 cm^{-1} , die P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen zugeordnet werden. Im Vergleich zu den bisherigen Versuchen ist diesmal insbesondere die Mo=O-Bande deutlich intensiver geworden. Dies steht im Widerspruch zu den übrigen im Rahmen dieser Dissertation gemachten Beobachtungen, wo die Mo=O-Gruppen in der Regel unter Methacrolein nicht beteiligt sind. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 lassen sich diese Banden praktisch nicht mehr nachweisen.

8.3.2 Acrolein / O₂ / H₂O

Nach Andrushkevich et al. [73] lassen sich bei verschiedenen Temperaturen deutlich andere Adsorbatformen des Acroleins nachweisen, was teilweise bestätigt werden kann. Bezüglich der Bandenintensitäten, der Basislinie und der Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungen macht man die gleichen Beobachtungen wie bei dem Versuch mit Methacrolein an dem gleichen Katalysator. Die Bandenlagen der C=O-Schwingungen sind in der Tab. 8-5 zusammengefaßt.

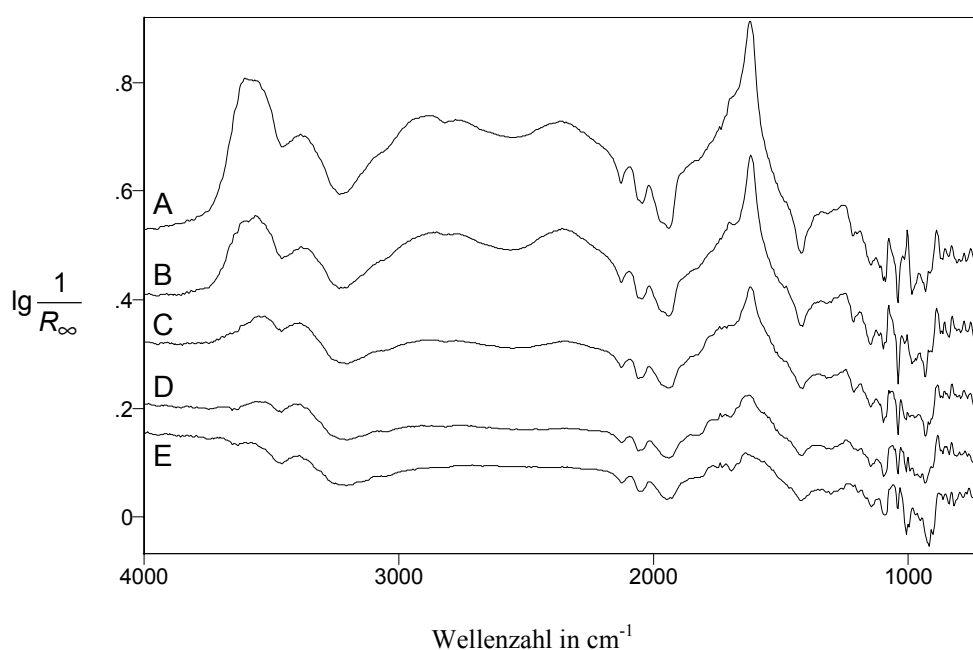


Abb. 8-18 Differenzspektren zwischen Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ während der Behandlung mit 5 % Acrolein / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂ bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 100 °C, B: 150 °C, C: 200 °C, D: 250 °C, E: 300 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im OH-Schwingungsbereich bilden sich bei dem Versuch bei 100 °C sehr intensive Banden aus. Im einzelnen sind dies Banden im Valenzschwingungsbereich bei 3600, 3555 und 3387 cm⁻¹ und im Deformationsschwingungsbereich bei 1615 cm⁻¹, die Oberflächenhydroxylgruppen oder molekular adsorbiertem Wasser zugeordnet werden können. Zwei sehr breite Banden bei 2944 und 2357 cm⁻¹ werden ebenfalls durch die Wasseraufgabe hervorgerufen (Zuordnung vgl. Kapitel 8.3.1), was bei diesem Versuch besonders deutlich wird, da die Acroleinzufuhr etwas verzögert zu der Wasserzufuhr er-

folgt. Anfangs adsorbiert alles H_2O . Erst wenn die Oberfläche gesättigt ist, werden die Banden von gasförmigem H_2O sichtbar. Eine CO_2 -Entwicklung läßt sich nicht beobachten. Weitere Banden, insbesondere im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich, treten nicht auf. Aufgrund der hohen Intensität der OH-Bande können eventuell vorhandene Adsorbatbanden aber auch überdeckt werden. Lediglich an der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande ist eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei 1694 cm^{-1} zu beobachten. Daß es sich dabei um eine Bande handelt, wird erst nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 deutlich. Bei 1510 und 1474 cm^{-1} sind zwei weitere Banden sehr schwach angedeutet, die nach Tab. 8-4 einem Oberflächencarboxylat der Acrylsäure zugeordnet werden können. Dabei würde die erste Bande von einer antisymmetrischen und die zweite von einer symmetrischen Valenzschwingung von Oberflächenacrylaten hervorgerufen. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 lassen sich noch alle Banden nachweisen. Die Spülung bewirkt aber eine Intensitätsabnahme der OH-Banden, so daß bei 1701 cm^{-1} eine Bande sichtbar wird. Hierbei sollte es sich um eine $\text{C}=\text{O}$ -Bande von adsorbiertem Acrolein handeln. Die Bande ist gegenüber der Banden von gasförmigem Acrolein (1731 und 1713 cm^{-1}) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben. Man kann daher von einer Adsorption über den Sauerstoff der Aldehydgruppe des Acroleins ausgehen, da eine solche Adsorption mit einer Schwächung der $\text{C}=\text{O}$ -Bindungsordnung und daher mit einer Verschiebung der zugehörigen Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verbunden ist. Nach [73] kommt dafür entweder ein Adsorbat in Frage, bei dem die Bindung über Wasserstoffbrücken erfolgt oder ein Adsorbat, bei dem der aldehydische Sauerstoff an ein Metallatom der Katalysatoroberfläche koordiniert ist (vgl. auch Tab. 3-1). Im Bereich der OH-Banden tritt, wie bereits erwähnt, ein Intensitätsverlust auf. Die Bande bei 3600 cm^{-1} verliert überdurchschnittlich an Intensität, was zur Folge hat, daß die Bande bei 3555 cm^{-1} etwas nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben wird. Die anderen OH-Banden zeigen keine signifikanten Änderungen bezüglich ihrer Bandenlage. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich unter Reaktionsgas intensive Banden negativer Intensität bei 1088 , 1034 , 980 und 925 cm^{-1} aus, die auf eine Beteiligung von P-O- , V=O- , Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo -Gruppen an der Katalyse hinweisen. Eine schwache Bande bei 1008 cm^{-1} könnte ebenfalls von Mo=O -Gruppen hervorgerufen werden. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren die Banden an Intensität. Lediglich die V=O -Bande läßt sich noch gut nachweisen.

Erhöht man die Versuchstemperatur auf 150 °C, so zeigen sich, bis auf wenige Ausnahmen, die gleichen Banden wie bei 100 °C, allerdings mit geringeren Intensitäten. Die OH-Valenzschwingungsbande bei 3600 cm⁻¹ ist im Vergleich zu der Bande bei 3556 cm⁻¹ in der Intensität vermindert. Im Bereich der C=O-Schwingungen läßt sich jetzt an der nicht mehr so intensiven OH-Deformationsschwingungsbande bei 1612 cm⁻¹ eine Bande bei 1697 cm⁻¹ nachweisen, die vermutlich der gleichen Oberflächenspezies zugeordnet werden kann, wie bei 100 °C. Das gleiche gilt auch für die beiden schwachen Banden bei 1509 und 1473 cm⁻¹. Bei der Reaktionsgasaufgabe lassen sich die gleichen Beobachtungen wie bei 100 °C treffen. Die Gasphasen-H₂O-Banden sind aber zu einem früheren Zeitpunkt zu erkennen. Eine CO₂-Produktion tritt während der Reaktionsgasaufgabe nicht auf. Beim Umschalten auf N₂ / O₂ beobachtet man bei dieser Temperatur eine schnellere Abnahme der Bandenintensitäten der OH-Banden. Insbesondere die breiten Banden zwischen 3000 und 2100 cm⁻¹ sind nahezu vollständig verschwunden. Die OH-Valenzschwingungsbande bei 3600 cm⁻¹ ist ebenfalls nicht mehr nachweisbar, was auch bei dieser Messung eine Verschiebung der Bande bei 3556 cm⁻¹ nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bewirkt. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ ist die C=O-Bande der adsorbierten Spezies bei 1712 cm⁻¹ angesiedelt. Die deutliche Verschiebung gegenüber der Bandenlage unter In-situ-Bedingungen kann zum einen durch die Verminderung der Bandenintensität der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande und eine dadurch schwächer werdende Beeinflussung der Bandenlage erklärt werden. Zum anderen kann aber auch ein chemischer Grund vorliegen. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ erfolgt eine Schwächung der Adsorptionsstärke bzw. eine Stärkung der C=O-Bindungsordnung, wodurch sich die Lage der C=O-Bande nach höheren $\tilde{\nu}$ verschiebt. Offensichtlich unterscheidet sich die C=O-Gruppe dieser Adsorbatform nur wenig von der des gasförmigen Acroleins (1731 und 1713 cm⁻¹). Nach [73] würde diese C=O-Bande jetzt einem carbonylisch gebundenen Acrolein zugeordnet. An dieser C=O-Bande findet sich auch noch eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei 1777 cm⁻¹, die vermutlich wieder Coke-Ablagerungen angehört. Von den beiden Carboxylatbanden ist nur noch bei 1475 cm⁻¹ eine übrig geblieben, so daß es fraglich erscheint, ob diese Zuordnung korrekt ist. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen entstehen unter Reaktionsgas Banden negativer Intensität bei 1091, 1034, 1007, 979 und 928 cm⁻¹, die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Katalyse hinweisen. Am intensivsten sind die V=O- und die Mo-O-Mo-Bande ausgebil-

det. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren die Banden deutlich an Intensität. Lediglich die $V=O$ -Bande läßt sich noch gut nachweisen.

Eine Behandlung des Katalysators bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ führt ebenfalls zu keiner CO_2 -Entwicklung. Eine OH -Bande bei 3600 cm^{-1} läßt sich jetzt nicht mehr nachweisen. Im OH -Valenzschwingungsbereich treten noch breite Banden auf, die ihr Intensitätsmaximum bei 3530 und 3387 cm^{-1} besitzen. Die Banden im OH -Deformationsschwingungsbereich findet sich bei 1614 cm^{-1} . Eine Beobachtung, die sich bereits bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ angedeutet hat, kann bei diesem Versuch weitergeführt werden. Bei der Reaktionsgasaufgabe wird zunächst H_2O zugeführt. Dadurch kommt es zur Ausbildung von OH -Banden. Diese weisen aber eine deutlich geringere Intensität auf als bei den vorherigen Versuchen und gelangen sehr schnell zu einer Sättigung. Die Banden von gasförmigem H_2O werden jetzt praktisch von Beginn an sichtbar. Der breite Bereich zwischen 3000 und 2100 cm^{-1} weist nur noch eine sehr geringe Intensität auf. Mit steigender Temperatur bilden sich also immer weniger OH -Oberflächengruppen aus. Im $C=O$ -Valenzschwingungsbereich erkennt man einen breiten Bereich, der von Adsorbaten hervorgerufen werden sollte. Er erstreckt sich von einer Schulter bei 1777 cm^{-1} bis zu ca. 1678 cm^{-1} . In diesem Bereich lassen sich auch schwache Banden finden, die mit 1735 und 1718 cm^{-1} nur minimal von den Banden des gasförmigen Acroleins (1731 und 1713 cm^{-1}) abweichen. Diese Banden werden durch geringfügige Banden negativer Intensität im Bereich der $C=O$ -Gasphasenbanden des Acroleins vorgetäuscht. Auffällig ist gegenüber den Versuchen bei geringerer Temperatur, daß eine deutlich ausgeprägte Bande oder Schulter bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ als in der Gasphase nicht nachgewiesen werden kann. Eine Adsorbatform, bei der die $C=O$ -Bindung geschwächt wird, liegt also vermutlich nicht mehr vor. Mit der Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei 1777 cm^{-1} manifestiert sich aber von Anfang an eine neue Adsorbatform, die lediglich bei dem Versuch bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ während der Spülung mit N_2 / O_2 zu beobachten war. Hierbei muß es sich um einen Angriff an dem Acrolein handeln, der eine Stärkung der $C=O$ -Bindung zur Folge hat. Als mögliche Erklärungen kommt zum einen ein Angriff an der $C=C$ -Doppelbindung in Frage, die für einen Elektronenschub in die $C=O$ -Doppelbindung sorgt. Zum anderen könnte ein Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffatoms an dem Carbonylkohlenstoffatom erfolgen, der in analoger Weise eine Stärkung der Bindungsordnung der $C=O$ -Gruppe bewirkt. Wie bei den vorherigen Versuchen treten auch hier wieder zwei sehr schwache Banden bei 1510 und 1472 cm^{-1} in Erscheinung, die eventuell einem Oberflächencarboxylat zugeordnet wer-

den können. Diese Adsorbatform scheint also bei allen Temperaturen (außer 300 °C) vorzuliegen. Das Umschalten auf N₂ / O₂ bewirkt eine deutliche Verminderung der Bandenintensitäten im OH-Bereich. Bis auf die Banden zwischen 3000 und 2100 cm⁻¹, die nicht mehr zu erkennen sind, lassen sich aber immer noch deutliche Banden nachweisen. Sie finden sich bei den gleichen Bandenlagen. Lediglich die OH-Deformationsschwingungsbande hat eine Verbreiterung erfahren. Im Bereich der C=O-Banden zeigen sich im Gegensatz zu den In-situ-Bedingungen jetzt zwei deutliche Banden bei 1782 und 1738 cm⁻¹. Die erste ist identisch mit einer Bande der gasförmigen Acrylsäure (1781 und 1763 cm⁻¹). Dies spricht dafür, daß diese Adsorbatform strukturell bereits nahe an dem Zielprodukt, der Acrylsäure, angesiedelt ist. Hier wäre z. B. eine O=C-O-Metall-Anordnung denkbar, was aber im Widerspruch zu [73] stehen würde, da dort eine solche carbonylisch gebundene Spezies eine C=O-Bande bei 1730 bis 1710 cm⁻¹ aufweisen sollte. Letztendlich kann es sich auch hierbei wieder um eine Coke-Bande handeln. Die Bande bei 1738 cm⁻¹ liegt interessanterweise ebenfalls bei höheren $\tilde{\nu}$ als die Gasphasenbanden des Acroleins. Vielleicht handelt es sich dabei um das bereits erwähnte Adsorbat über die C=C-Gruppe. Eine vermutlich durch Coke hervorgerufene Schulter bei 1849 cm⁻¹ läßt sich jetzt neu nachweisen. Sie kann nach [93] von einer C=O-Schwingung anhydridischer Verbindungen oder einer C=C-Schwingung in Allenen hervorgerufen werden. Genau wie bei dem Versuch bei 150 °C bleibt auch hier von den beiden vermeintlichen Carboxylatbanden nur eine bei 1475 cm⁻¹ zurück, so daß Zweifel an der Zuordnung berechtigt erscheinen. Bei 1092, 1034, 1004 und 926 cm⁻¹ bilden sich unter Reaktionsgas Banden negativer Intensität im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen aus, die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Katalyse hinweisen. Lediglich die Mo=O-Bande ist kaum nachweisbar. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ kann nur noch die V=O-Bande sicher nachgewiesen werden.

Beim Anstellen des Reaktionsgases bei 250 °C kann man ebenfalls keine CO₂-Entwicklung erkennen. Ähnlich wie bei dem Versuch bei 200 °C werden sehr schnell die Banden des gasförmigen H₂O sichtbar. Banden zwischen 3000 und 2100 cm⁻¹ treten nicht auf. Im OH-Deformationsschwingungsbereich entstehen zunächst keine Banden. Lediglich im Bereich der OH-Valenzschwingungen lassen sich zwei breite Banden bei 3525 und 3412 cm⁻¹ nachweisen. Aus der Tatsache des Fehlens von OH-Deformationsschwingungsbanden kann man schließen, daß die bei dem verzögert aufgegebenen

Acrolein entstehenden Banden in diesem Bereich entweder von C=C-Gruppen von Adsorbaten oder von OH-Gruppen, die sich erst bei der Acroleinaufgabe ausbilden, hervorgerufen werden. Am wahrscheinlichsten ist der erste Fall, da im zweiten Fall auch ein Anwachsen von OH-Banden im Valenzschwingungsbereich beobachtet werden müßte, was aber nicht der Fall ist. Insgesamt kann man festhalten, daß die Bandenintensität gegenüber den vorherigen Versuchen wieder schwächer geworden ist. Neben den OH-Banden lassen sich folgende Banden nachweisen. Im C=O-Valenzschwingungsbereich beobachtet man, wie bei dem Versuch bei 200 °C, einen breiten Bereich von einer Schulter bei 1780 cm⁻¹ bis zu ca. 1695 cm⁻¹, der von Adsorbaten hervorgerufen wird. Zwei schwache Banden bei 1733 und 1716 cm⁻¹ treten durch geringfügige Schwankungen der Gasphasenkonzentration des Acroleins auf. Ebenso wie bei dem Versuch bei 200 °C findet sich bei 250°C keine Adsorbatform, bei der die C=O-Bindung geschwächt ist. Bei 1780 cm⁻¹ erkennt man eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Die Zuordnung der Banden erfolgt analog des Versuches bei 200 °C. Wichtig ist bei diesem Versuch, daß die Bande, die bei 1619 cm⁻¹ entstanden ist, aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen nicht von OH-Deformationsschwingungen, sondern von C=C-Valenzschwingungen verursacht wird. In Verbindung mit den nach höheren $\tilde{\nu}$ verschobenen C=O-Banden stärkt dies die Theorie eines Angriffes von nucleophilem Katalysatorsauerstoff an der Aldehydgruppe des Acroleins, da die C=C-Bande offensichtlich intakt bleibt. Es lassen sich aber noch weitere Banden finden. Im einzelnen sind dies schwache Banden bei 1560, 1510 und 1472 cm⁻¹. Die ersten beiden Banden werden dabei von einer antisymmetrischen Valenzschwingung und die dritte von der zugehörigen symmetrischen Valenzschwingung eines Oberflächenacrylates hervorgerufen. Einen weiteren Hinweis auf die Zuordnung der Bande bei 1619 cm⁻¹ liefert die Spülung mit N₂ / O₂. Während die OH-Banden im Valenzschwingungsbereich verschwinden, bleibt diese Bande bestehen, so daß sie nicht von OH-Gruppen verursacht werden kann. Es bildet sich sogar eine Bande negativer Intensität bei 3450 cm⁻¹. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ lassen sich folgende Banden nachweisen. Neben einer Bande bei 1780 cm⁻¹ ist noch eine Schulter bei 1846 cm⁻¹ zu erkennen. Die Zuordnung erfolgt in beiden Fällen analog zu dem Versuch bei 200 °C. Die breite C=C-Bande hat jetzt eine scharfe Spitze bei 1642 cm⁻¹ verbunden mit einer stark ausgeprägten Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$. Diese Schulter hat ein Maximum bei 1558 cm⁻¹. Dies spricht dafür, daß immer noch Oberflächenacrylate vorliegen. Von den beiden anderen in diesem Zusammenhang oben erwähnten Banden, läßt sich nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ nur noch die Bande bei

1476 cm^{-1} nachweisen. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter Reaktionsgas Banden negativer Intensität bei 1091, 1034, 1003 und 929 cm^{-1} auf, die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Katalyse hinweisen. Im Vergleich zu den anderen Temperaturen weist die Mo=O-Bande eine wesentlich höhere Intensität auf, die mit denen der anderen Banden zu vergleichen ist. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 läßt sich keine der beschriebenen Banden mehr sicher nachweisen.

Wird der Katalysator bei 300 °C mit Reaktionsgas behandelt, so stellt man bei der zuerst erfolgenden H_2O -Aufgabe fest, daß bei dieser Temperatur nur noch schwache OH-Valenzschwingungsbanden entstehen, die in dem Moment, in dem Acrolein mit in die Mischung gelangt, wieder verschwinden. Außerdem werden bei diesem Versuch die Gasphasen- H_2O -Banden sichtbar, bevor die OH-Oberflächenbanden entstehen. Dieser Versuch zeigt zum ersten Mal eine sehr schwache CO_2 -Entwicklung. Im C=O-Valenzschwingungsbereich findet sich jetzt eine Bande bei 1762 cm^{-1} , verbunden mit der bereits bei den vorherigen Versuchen beobachteten Schulter bei 1777 cm^{-1} . In Verbindung mit den im folgenden beschriebenen Beobachtungen bezüglich der C=C-Bande sollte es sich dabei um ein Adsorbat handeln, bei dem ein Angriff eines nucleophilen Sauerstoffatoms an dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe erfolgt. Letztendlich kann es sich auch um Banden entstehender gasförmiger Acrylsäure handeln. Zwei Banden bei 1734 und 1715 cm^{-1} lassen sich durch geringfügige Konzentrationsschwankungen des Acroleins in der Gasphase erklären. Im OH-Deformationsschwingungs- oder C=C-Doppelbindungsbereich erkennt man eine Bande bei 1635 cm^{-1} , die noch eine Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ aufweist. Eine eindeutige Bandenzuordnung bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist nicht möglich. Da sich während der Reaktionsgasaufgabe keine OH-Deformationsschwingungsbanden ausbilden, die ohnehin schwachen OH-Valenzschwingungsbanden wieder bei der Acroleinzufuhr verschwinden und dafür Banden negativer Intensität bei 3460, 3230 und 1414 cm^{-1} entstehen, die im ersten Fall auf einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen und in den anderen beiden Fällen von konstitutionellem Wasser hinweisen, muß diese Bande von C=C-Gruppen hervorgerufen werden. Damit kann man davon ausgehen, daß die C=C-Gruppen bei diesem Versuch bei der Adsorption im wesentlichen erhalten bleiben. Dies bedeutet weiterhin, daß die Stärkung der C=O-Bindung und damit die Bandenverschiebung nach höheren $\tilde{\nu}$ gegenüber dem Gasphasenacrolein nur durch einen Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an der

C=O-Gruppe erklärt werden kann. Beim Umschalten auf N_2 / O_2 zeigt sich ein Bild, das von den bei allen anderen Temperaturen gemachten Beobachtungen deutlich abweicht. Im Bereich der OH-Valenzschwingungsbanden zeigt sich bei 3450 cm^{-1} eine deutlich ausgeprägte Bande negativer Intensität. Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen lassen sich keine Banden mehr detektieren, was für die Zuordnung der Banden unter Reaktionsgasen zu gasförmiger Acrylsäure spricht. Man könnte hier höchstens eine breite Schulter postulieren. Die C=C-Doppelbindungsbande liegt immer noch bei 1634 cm^{-1} . Aus der Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist eine breite Bande bei 1580 cm^{-1} entstanden. Hierbei könnte es sich um eine antisymmetrische Valenzschwingung von Oberflächen-Carboxylaten der Acrylsäure handeln. Da aber die zugehörige symmetrische Acrylatbande fehlt, wird sie vermutlich durch Coke-Ablagerungen verursacht. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich unter Reaktionsgas Banden negativer Intensität bei 1085 , 1036 , 1004 und 910 cm^{-1} aus, die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Katalyse hinweisen. Im Vergleich zu den anderen Temperaturen weist die Mo=O-Bande jetzt eine sehr hohe Intensität auf, während die V=O-Bande schwächer geworden ist. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 läßt sich keine der beschriebenen Banden mehr sicher nachweisen.

8.3.3 Methacrylsäure / O_2 / H_2O

Mit steigender Temperatur verlieren die Adsorbatbanden an Intensität. Je höher die Temperatur ist, desto weniger Moleküle adsorbieren also auf der Katalysatoroberfläche. Für das Verhalten der Basislinie sowie die Banden im Kombinations- oder Obertonbereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen gilt das gleiche, wie bei der Behandlung mit den Aldehyden.

Die Behandlung mit Reaktionsgas bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Ausbildung mehrerer breiter Banden, die nahezu ausschließlich durch die Adsorption von Wasser verursacht werden. Im OH-Valenzschwingungsbereich entsteht eine Doppelbande bei 3606 und 3560 cm^{-1} . Zusammen mit der OH-Deformationsschwingungsbande bei 1615 cm^{-1} kann man hieraus auf die Adsorption von molekularem Wasser oder die Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen schließen. Neben einer weiteren breiten OH-Bande bei 3370 cm^{-1} zeigt sich eine breite Erhöhung von 3200 bis 2200 cm^{-1} , die ebenfalls durch das adsor-

bierte Wasser hervorgerufen wird. An der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande zeigt sich eine Bande bei 1698 cm^{-1} . Diese Bande im C=O-Valenzschwingungsbereich kann man aufgrund der deutlichen Verschiebung gegenüber der Gasphasen-C=O-Bande der Methacrylsäure (1764 cm^{-1}) einer Adsorbatform zuordnen, bei der eine Adsorption über die C=O-Gruppe erfolgt. Nach [72] weist eine koordinativ an Cobalt-molybdat gebundene Methacrylsäure eine C=O-Bande bei 1690 cm^{-1} auf, was gut mit der hier gemachten Beobachtung übereinstimmt. Zwei schwache Banden bei 1460 und 1376 cm^{-1} können nach [72] einer antisymmetrischen CH_3 -Schwingung und einer Kombination aus CH_3 -Deformations- und symmetrischer Carboxylatschwingung zugeordnet werden. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 verlieren alle Banden an Intensität. Besonders ausgeprägt ist der Intensitätsverlust bei den OH-Banden des molekular adsorbierten Wassers. An der OH-Deformationsschwingungsbande wird dadurch eine Bande bei 1646 cm^{-1} sichtbar, die C=C-Schwingungen adsorbierter Spezies zugeordnet werden könnte. Die Adsorbatbande bei 1698 cm^{-1} läßt sich jetzt nicht mehr nachweisen, was die oben getroffene Zuordnung untermauert, da ein solches Adsorbat relativ locker an die Oberfläche gebunden sein und daher rasch desorbiert werden sollte. Die Banden bei 1460 und 1380 cm^{-1} bleiben dagegen erhalten. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich Banden negativer Intensität bei 1036 , 981 und 930 cm^{-1} unter Reaktionsgas aus, die auf eine Beteiligung von V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Katalyse hinweisen. Im P-O-Bereich ist nur eine sehr schwache Bande negativer Intensität bei 1085 cm^{-1} zu erkennen. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 treten keine deutlichen Änderungen auf.

Betrachtet man die Reaktionsgasaufnahme bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, so zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Bandenintensitäten sind in etwa mit denen nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 bei dem Versuch bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ vergleichbar. Neben dem breiten Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} finden sich OH-Banden bei 3606 , 3556 , 3405 und 1613 cm^{-1} . An der letzten Bande ist eine leichte Schulter bei 1650 cm^{-1} zu erkennen. Eine deutlich sichtbare Bande im C=O-Bereich fehlt aber, was wiederum die bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getroffene Aussage zu der dortigen C=O-Bande unterstützt, da bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ diese Spezies vielleicht schon nicht mehr vorliegt sondern weiter reagiert. Bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ läßt sich lediglich eine Bande bei 1474 cm^{-1} erkennen. Das Umschalten auf N_2 / O_2 führt neben einer allgemeinen Intensitätsabnahme auch zu einigen Veränderungen des Spektrums. Die beiden OH-Banden bei 3606 und 3556 cm^{-1} lassen sich nicht mehr nachweisen. Statt des-

sen ist neben der Bande bei 3405 cm^{-1} eine Bande bei 3506 cm^{-1} vorhanden. In dem breiten Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} ist die Intensitätsabnahme sehr stark ausgeprägt und führt nahezu zu einem Verschwinden dieser Erhöhung. An der Bande bei 1612 cm^{-1} lassen sich jetzt mehrere Schultern erkennen. Sie liegen bei 1762 , 1650 und 1582 cm^{-1} . Die erste Bande könnte von einer C=O-Schwingung eines Adsorbates hervorgerufen werden, bei dem die Säuregruppe nur eine geringfügige Beeinflussung erfährt (C=O-Bande der gasförmigen Methacrylsäure: 1764 cm^{-1}), die zweite von einer C=C-Schwingung eines Adsorbates (nach [72] wäre sogar eine Zuordnung zu einer C=O-Schwingung eines Adsorbates möglich) und die dritte von einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung eines Oberflächenmethacrylates. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich unter Reaktionsgas Banden negativer Intensität aus. Neben einer intensiven V=O-Bande bei 1036 cm^{-1} , einer schwachen Mo=O-Bande bei 1007 cm^{-1} und einer schwachen Bande eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen bei 930 cm^{-1} tritt auch noch eine sehr schwache P-O-Bande bei 1084 cm^{-1} auf. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 haben bis auf die Mo=O-Bande alle Banden an Intensität verloren. Neben ihr läßt sich nur noch die abgeschwächte V=O-Bande nachweisen.

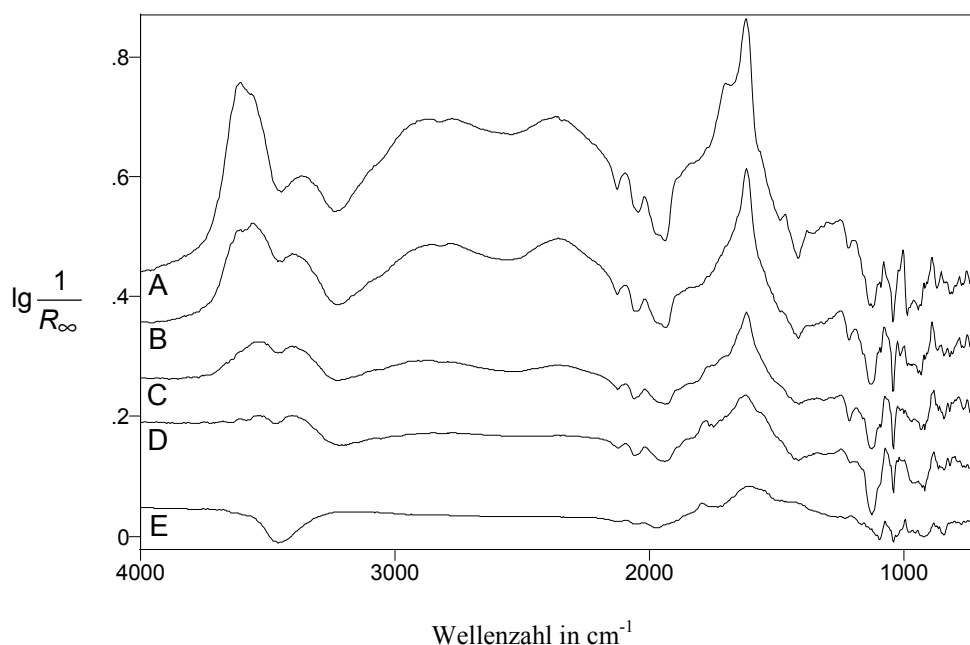


Abb. 8-19 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 2 % Methacrylsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: $100\text{ }^\circ\text{C}$, B: $150\text{ }^\circ\text{C}$, C: $200\text{ }^\circ\text{C}$, D: $250\text{ }^\circ\text{C}$, E: $300\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Die Bandenintensität des Spektrums unter Reaktionsbedingungen bei 200 °C ist gegenüber der vorherigen Temperatur wieder abgesunken. Eine CO₂-Entwicklung kann nicht beobachtet werden. Es finden sich OH-Banden im Valenzschwingungsbereich bei 3530 und 3405 cm⁻¹, außerdem im Deformationsschwingungsbereich bei 1613 cm⁻¹. Auch der breite Bereich von 3200 bis 2200 cm⁻¹ ist, wenngleich deutlich schwächer als zuvor, noch vorhanden. An der Bande bei 1613 cm⁻¹ sind bei 1645 und 1707 cm⁻¹ zwei Schultern zu erkennen. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ zeigt sich ein, gegenüber dem unter In-situ-Bedingungen aufgenommenen, verändertes Spektrum. Alle Banden erfahren eine Intensitätsverminderung. Insbesondere der breite Bereich bei 3200 bis 2200 cm⁻¹ ist nahezu verschwunden. Im OH-Valenzschwingungsbereich finden sich jetzt zwei breite Banden mit Maxima bei 3500 und 3400 cm⁻¹. Neben der OH-Deformationsschwingungsbande bei 1612 cm⁻¹ werden zwei Banden bei 1639 und 1580 cm⁻¹ sichtbar. Bei der ersten Bande könnte es sich um eine C=C-Valenzschwingungsbande handeln. Die zweite Bande läßt sich dagegen einer antisymmetrischen Valenzschwingung eines Methacrylates zuordnen. Die zugehörige symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe kann man nicht nachweisen. Eine neue Bande ist bei 1784 cm⁻¹ entstanden. Diese ist gegenüber der C=O-Bande von gasförmiger Methacrylsäure (1764 cm⁻¹) deutlich nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben, was wieder auf einen Angriff an der C=C-Doppelbindung oder an dem Carbonylkohlenstoffatom hinweist und vermutlich einer Coke-Spezies angehört. Zusätzlich ist noch eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ vorhanden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich kann man neben einer intensiven Bande negativer Intensität von V=O-Schwingungen bei 1034 cm⁻¹ nur noch zwei schwache Banden negativer Intensität bei 1084 und 910 cm⁻¹ erkennen, die von P-O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen verursacht werden. Hinweise auf die Beteiligung von Mo=O-Gruppen lassen sich nicht finden.

Während der Reaktionsgasabgabe kann man bei 250 °C zum ersten Mal eine CO₂-Entwicklung beobachten, die im weiteren Verlauf wieder abnimmt. Insbesondere die OH-Banden weisen im Vergleich zu den Versuchen bei niedrigeren Temperaturen verminderte Intensitäten auf. Ein erhöhter Bereich von 3200 bis 2200 cm⁻¹ läßt sich nicht mehr erkennen. Bei 3530 und 3404 cm⁻¹ treten zwei OH-Valenzschwingungsbanden auf, die nur noch geringe Intensität besitzen. In Verbindung mit der immer noch recht intensiven Bande bei 1616 cm⁻¹ kann man schließen, daß diese Bande nicht ausschließlich von OH-Deformationsschwingungen verursacht wird, sondern auch zum Teil durch

C=C-Valenzschwingungen. An dieser Bande sind neben einer Schulter bei 1638 cm^{-1} , die von C=C-Schwingungen verursacht werden kann, bei 1700 cm^{-1} eine weitere Schulter und bei 1774 cm^{-1} eine Bande zu erkennen. Letztere sollte analog der Bande bei 1784 cm^{-1} der zuvor untersuchten Temperatur und die Schulter bei 1700 cm^{-1} analog der Bande bei 1698 cm^{-1} bei dem Versuch bei 100 °C zugeordnet werden. Zwei Schultern bei 1560 und 1476 cm^{-1} können einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung eines Oberflächenmethacrylates und einer CH_3 -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 , das nur eine geringfügige Intensitätsabnahme der Adsorbatbanden zur Folge hat, zeigt sich ein ähnliches Bild, wie es schon bei dem Versuch bei 200 °C vorlag, allerdings mit folgender Ausnahme. Im OH-Valenzschwingungsbereich lassen sich jetzt keine Banden mehr nachweisen. Statt dessen tritt sogar eine Bande negativer Intensität bei 3460 cm^{-1} auf, was auf einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen hinweist. Man kann daher davon ausgehen, daß die Banden in dem Bereich, in dem sich OH-Deformationsschwingungen befinden, nicht von solchen hervorgerufen werden. Die Bande bei 1639 cm^{-1} kann daher einer C=C-Doppelbindungsschwingung zugeordnet werden. Die Banden bei 1584 und 1557 cm^{-1} lassen sich einer antisymmetrischen Valenzschwingung von Oberflächencarboxylaten der Methacrylsäure zuordnen. Die Schulter bei 1477 cm^{-1} könnte von einer CH_3 -Deformationsschwingung hervorgerufen werden. Außerdem tritt noch eine weitere Bande bei 1213 cm^{-1} auf. Die C=O-Schwingungsbande bei 1774 cm^{-1} ist unter diesen Bedingungen nach 1786 cm^{-1} verschoben und wird jetzt vermutlich durch Coke-Ablagerungen hervorgerufen. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen lassen sich nur noch eine V=O-Bande bei 1034 cm^{-1} und eine Bande eckenverknüpfter Mo-O-Mo-Gruppen bei 910 cm^{-1} nachweisen, beide mit negativer Intensität. Während eine Bande, die auf eine Beteiligung von Mo=O-Gruppen an der Adsorption schließen ließe, fehlt, kann diesmal auch keine P-O-Bande detektiert werden, was aber vermutlich an der intensiven Bande negativer Intensität bei 1120 cm^{-1} liegen dürfte, die durch Schwankungen der Gasphasenkonzentration der Methacrylsäure verursacht wird. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 kann man keine Banden mehr nachweisen.

Die Aufgabe der Reaktionsgase bei 300 °C führt zu einer deutlichen CO_2 -Entwicklung, die anschließend auf ein niedrigeres Niveau absinkt. Ein Teil der Methacrylsäure wird also totaloxidiert. Im OH-Valenzschwingungsbereich lassen sich ebenso wenig wie im Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} Banden nachweisen. Bei 3470 und 3220 cm^{-1} liegen

Banden negativer Intensität vor, die auf einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen und konstitutionellem Wasser hinweisen. Die immer noch recht intensive Bande bei 1618 cm^{-1} sollte auf jeden Fall zum größten Teil durch C=C-Schwingungen und nicht durch OH-Deformationsschwingungen hervorgerufen werden. An dieser Bande erkennt man noch eine Schulter bei 1558 cm^{-1} , die analog der vorherigen Temperatur einem Oberflächenmethacrylat zugeordnet werden kann. Nach höheren $\tilde{\nu}$ findet sich eine Bande bei 1771 cm^{-1} , die von der gleichen Schwingung wie die Bande bei 1774 cm^{-1} bei 250 °C verursacht wird. Während der Behandlung mit dem Reaktionsgas bemerkt man lediglich eine leichte Intensitätssteigerung der Adsorbatbanden. Die Umschaltung von Reaktionsgas auf N_2 / O_2 bewirkt im Gegensatz zu den Versuchen bei niedrigeren Temperaturen keine Verminderung der Bandenintensitäten der Adsorbate. Bei 3455 cm^{-1} ist eine intensive Bande negativer Intensität entstanden. Eine korrespondierende Bande im OH-Deformationsschwingungsbereich läßt sich nicht beobachten. Sie wird vermutlich durch die C=C-Bande bei 1602 cm^{-1} überdeckt. Die Carboxylatbande bei 1557 cm^{-1} bleibt erhalten. Zusätzlich entsteht eine starke Schulter bei 1422 cm^{-1} . Neben einer C=O-Bande bei 1789 cm^{-1} erkennt man auch noch bei 1850 cm^{-1} eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$, beide vermutlich von Coke verursacht. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen läßt sich neben einer P-O-Bande bei 1088 cm^{-1} , einer V=O-Bande bei 1034 cm^{-1} und einer Bande eckenverknüpfter Mo-O-Mo-Gruppen bei 910 cm^{-1} auch noch eine schwache Bande bei 1004 cm^{-1} nachweisen, die auf eine geringe Beteiligung von Mo=O-Gruppen hinweist. Alle Banden besitzen negative Intensitäten. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 bleiben die Banden, bis auf die Mo=O-Bande, die ganz verschwindet, mit abgeschwächten Intensitäten erhalten.

8.3.4 Acrylsäure / O_2 / H_2O

Für das Verhalten der Basislinie, der Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinations-schwingungen und der Adsorbatmengen gilt das gleiche, wie bei der Behandlung mit den Aldehyden und der Methacrylsäure.

Bei dem Versuch bei 100 °C entstehen bereits lange bevor die Banden der Säure sichtbar werden, Banden bei 3610 , 3564 und 1615 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um OH-Schwingungen von molekular adsorbiertem Wasser. Neben einer weiteren OH-Bande

bei 3364 cm^{-1} entwickelt sich parallel zu den anderen OH-Banden ein breiter erhöhter Bereich von 3200 bis 2100 cm^{-1} der ebenfalls auf die Adsorption von Wasser zurückzuführen ist. Eine CO_2 -Entwicklung findet nicht statt. An der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande bei 1615 cm^{-1} kann man noch bei 1652 cm^{-1} eine angedeutete Bande erkennen, an die sich eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei ca. 1694 cm^{-1} anschließt. Hierbei könnte es sich um eine C=C- bzw. eine C=O-Schwingung eines Adsorbates handeln. Nach [72] liegt die C=O-Schwingung einer über Wasserstoffbrücken gebundenen Acrylsäure bei 1690 cm^{-1} . Dies stimmt gut mit der hier gemachten Beobachtung überein. Nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ sind nur bei 1446 , 1291 und 1236 cm^{-1} Banden zu erkennen, die von einem Adsorbat stammen können. Die erste Bande kann nach Tab. 8-4 einer symmetrischen Carboxylatschwingung eines Oberflächenacrylates zugeordnet werden. Interessanterweise läßt sich bei diesem Versuch im Gegensatz zu der sonst üblichen Beobachtung die antisymmetrische Schwingung dieser Gruppierung nicht nachweisen, was aber, wie sich bei 150 °C zeigt, an der Überlagerung mit der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande liegt. Die anderen beiden Banden werden durch C-H-Deformationsschwingungen verursacht. Das Umschalten auf N_2 / O_2 führt zu einem deutlichen Intensitätsverlust aller Banden. Am intensivsten ist er allerdings bei den drei Banden ausgebildet, die molekular adsorbiertem Wasser zugeordnet werden. Durch diesen Intensitätsverlust wird die Bande bei 1651 cm^{-1} jetzt deutlich sichtbar. Die Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ ist nicht mehr nachweisbar, was dafür spricht, daß sie, ähnlich wie bei dem analogen Versuch mit Methacrylsäure, von einem Adsorbat verursacht wurde, bei dem eine relativ schwache Bindung der Säure über das Sauerstoffatom der C=O-Gruppe an den Katalysator erfolgt, was zu der oben getroffenen Zuordnung paßt. Alle anderen Banden lassen sich dagegen, zum Teil mit geringfügigen Bandenverschiebungen (1442 und 1240 cm^{-1}), noch nachweisen. Unter Reaktionsgas entstehen im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen Banden negativer Intensität bei 1084 , 1035 , 980 und 926 cm^{-1} , die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Adsorption schließen lassen. Die erste und die letzte Bande besitzen nur eine geringe Intensität, während die anderen beiden deutlicher ausgebildet sind. Eine schwache Bande bei 1006 cm^{-1} könnte ebenfalls von Mo=O-Gruppen hervorgerufen werden. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren alle Banden an Intensität.

Bei dem Versuch bei 150 °C wird das Wasser erst verzögert aufgegeben. Daß die Banden im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3619 und 3561 cm⁻¹ und die Deformationsschwingungsbande bei 1614 cm⁻¹ erst zu diesem Zeitpunkt entstehen, untermauert die oben aufgestellte Zuordnung dieser Banden zu molekular adsorbiertem Wasser. Ansonsten zeigt sich unter den Reaktionsgasen wieder ein sehr ähnliches Bild, wie es bei dem Versuch bei 100 °C nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ zu erkennen war. Neben den bereits erwähnten Banden des adsorbierten Wassers finden sich auch wieder eine OH-Bande bei 3383 cm⁻¹ und der breite Bereich von 3200 bis 2100 cm⁻¹. Die C=C-Bande bei 1651 cm⁻¹ ist schwach nachweisbar, ebenso eine Schulter bei 1714 cm⁻¹, die nach [73] der C=O-Bande eines carbonylisch gebundenen Acroleins zugeordnet werden kann. Dies würde bedeuten, daß auch aus der Acrylsäure Adsorbate gebildet werden können, die wieder nahe an dem Edukt der Selektivoxidation angesiedelt sind. In Verbindung mit den Banden bei 1449, 1374 und 1237 cm⁻¹ läßt sich zumindest die Bande bei 1651 cm⁻¹ einem Oberflächenacrylat zuordnen. Die Bande bei 1374 cm⁻¹ wird nach [84] einer C-H-Deformationsschwingung eines Acrylates zugeordnet. Da die Schulter im Gegensatz zu den übrigen Banden nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ verschwunden ist, sollte sie einer anderen Adsorbatspezies angehören, was zu der oben getroffenen Zuordnung paßt, da die anderen Banden analog der Argumentation bei 100 °C einem Oberflächenacrylat angehören. Beim Umschalten auf N₂ / O₂ verlieren alle Banden an Intensität. Besonders ausgeprägt ist dies bei den Valenzschwingungsbanden des molekular adsorbierten Wassers. Hier lassen sich nur noch bei 3515 und 3403 cm⁻¹ zwei Banden nachweisen. Außerdem ist der breite Bereich nur noch schwach zu erkennen. Auch die zugehörige Deformationsschwingungsbande hat so stark an Intensität verloren, daß sie nur noch schwer zwischen zwei anderen Banden zu detektieren ist. Dadurch wird zum einen die C=C-Bande bei 1650 cm⁻¹ gut sichtbar (C=C-Bande der gasförmigen Acrylsäure: 1642 cm⁻¹), zum anderen erkennt man eine Bande, die bislang unter der intensiven OH-Bande verborgen war. Sie liegt bei 1588 cm⁻¹ und stellt die antisymmetrische Valenzschwingungsbande des Oberflächenacrylates dar. Dieses manifestiert sich außerdem durch die Banden bei 1442, 1375 und 1244 cm⁻¹. Die Acrylate sind also bei dieser Temperatur auf der Katalysatoroberfläche stabil. Wie bereits erwähnt, fehlt die Schulter bei 1714 cm⁻¹. Statt dessen ist jetzt eine Schulter bei 1765 cm⁻¹ zu erkennen, die aufgrund der geringen Verschiebung gegenüber der C=O-Bande der gasförmigen Acrylsäure auf eine Adsorbatspezies schließen läßt, bei der die Säuregruppe nur schwach beeinflußt wird. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich bilden sich unter

Reaktionsgas Banden negativer Intensität bei 1084, 1034, 980 und 926 cm^{-1} aus, die für eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Adsorption sprechen. Die erste und die letzte Bande sind jetzt etwas intensiver als bei 100 °C. Die anderen beiden Banden sind wieder recht intensiv ausgebildet. Die bei 100 °C nur schwach vorhandene Bande bei 1007 cm^{-1} , die ebenfalls von Mo=O-Gruppen hervorgerufen werden könnte, hat auch an Intensität gewonnen. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren alle Banden an Intensität. Sicher läßt sich danach nur noch die V=O-Bande nachweisen.

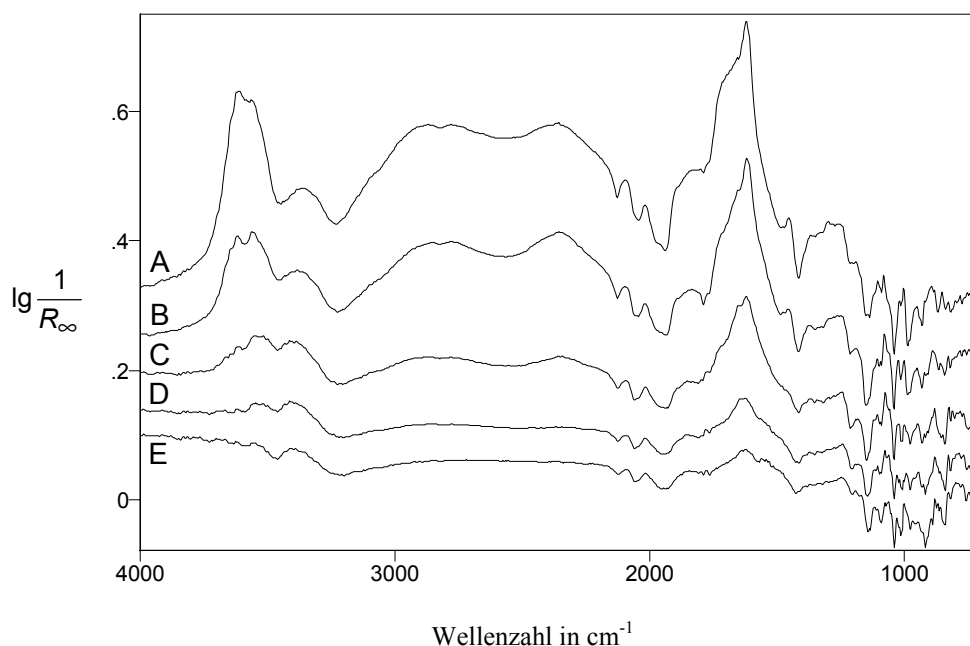


Abb. 8-20 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 2 % Acrylsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 100 °C, B: 150 °C, C: 200 °C, D: 250 °C, E: 300 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Auch bei 200 °C wird die Acrylsäure verzögert auf den Katalysator aufgegeben. Dadurch beobachtet man auch hier erst später die Entstehung der OH-Banden des adsorbierten Wassers bei 3616 und 1613 cm^{-1} . Die OH-Banden bei 3517 und 3414 cm^{-1} beginnen bereits deutlich vorher zu wachsen, so daß sie durch H-Abstraktion aus der Acrylsäure (vermutlich aus der OH-Gruppe) entstehen müssen. Der breite Bereich ist auch wieder vorhanden, allerdings deutlich schwächer als bei den Versuchen bei niedrigerer Temperatur. Die Bande bei 1651 cm^{-1} ist ebenfalls zu erkennen, außerdem auch

eine leichte Schulter bei 1710 cm^{-1} (Zuordnung vgl. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Banden von Oberflächenacrylaten lassen sich nicht mehr sicher nachweisen. Hieraus kann man schließen, daß bei dieser Temperatur nur noch wenig Acrylat auf dem Katalysator gebildet wird. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 finden signifikante Veränderungen statt. Alle Banden verlieren deutlich an Intensität. Die OH-Banden des molekular adsorbierten Wassers sind komplett verschwunden, genau wie der breite Bereich, der demzufolge auch von dieser Oberflächenspezies hervorgerufen wird. OH-Banden bei 3500 und 3405 cm^{-1} lassen sich immer noch nachweisen. Bei 1852 cm^{-1} ist eine Bande zu erkennen, die unter Reaktionsbedingungen bereits andeutungsweise vorhanden war. Völlig neu hat sich eine Bande bei 1780 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ -Schwingung eines Adsorbates, bei dem der Angriff an dem Kohlenstoffatom der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe oder der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung erfolgt) ausgebildet, die zusammen mit der Bande bei 1852 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ -Schwingung einer anhydridischen Verbindung oder $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung in Allenen) Coke-Ablagerungen zugeordnet wird. Neben einer $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1641 cm^{-1} erkennt man wieder eine antisymmetrische Carboxylatbande bei 1580 cm^{-1} . Weitere Acrylatbanden können nicht nachgewiesen werden. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen findet man unter Reaktionsgas schwache Banden negativer Intensität bei 1089 , 1005 , 970 und 925 cm^{-1} . Sie sprechen für eine Beteiligung von $\text{P}-\text{O}-$, $\text{Mo}=\text{O}-$, $\text{Mo}=\text{O}-$ und eckenverknüpften $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ -Gruppen an der Adsorption. Eine $\text{V}=\text{O}$ -Bande negativer Intensität bei 1034 cm^{-1} weist die größte Intensität auf. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren alle Banden so stark an Intensität, daß sie nicht mehr detektierbar sind. Lediglich die $\text{V}=\text{O}$ -Bande bleibt mit geringerer Intensität bestehen.

Die Reaktionsgasaufgabe bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu einer CO_2 -Entwicklung, die sich nach einem anfänglichen Maximum auf einen niedrigeren Wert einpendelt. Banden von molekular adsorbiertem Wasser lassen sich nicht mehr finden. OH-Banden liegen bei 3545 und 3414 cm^{-1} . Außerdem erkennt man eine Bande bei 1618 cm^{-1} , die vermutlich den OH-Gruppen zugeordnet werden kann, die durch H-Abstraktion aus der Acrylsäure entstehen. Diese Banden sollten daher auch bei den vorangegangenen Versuchen durch eine Überlagerung von Deformationsschwingungen molekular adsorbierten Wassers und Oberflächen-OH-Gruppen zustande gekommen sein. In dem breiten Bereich von 3200 bis 2100 cm^{-1} kann man keine Banden mehr erkennen. Bei 1850 cm^{-1} deutet sich wie bei der zuvor untersuchten Temperatur eine Bande an. Neben einer Schulter bei 1715 cm^{-1} kann man eine $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1640 cm^{-1} nachweisen, die analog des Versu-

ches bei 150 °C zugeordnet werden. Von den Acrylatbanden läßt sich allenfalls noch eine Bande bei 1237 cm^{-1} erkennen. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt genauso drastische Änderungen wie bei dem vorherigen Versuch. Banden, die auf das Vorhandensein von OH-Gruppen schließen lassen, können nicht mehr beobachtet werden. Im Valenzschwingungsbereich findet sich bei 3460 cm^{-1} sogar eine Bande negativer Intensität, die den Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen untermauert. Neben der Bande bei 1851 cm^{-1} ist wieder eine neue bei 1784 cm^{-1} entstanden. Beide sollten Coke-Ablagerungen zugeordnet werden. Die C=C-Bande bei 1640 cm^{-1} bleibt erhalten. Die Schulter bei 1715 cm^{-1} fehlt jetzt, was deren oben getroffene Zuordnung unterstreicht. Banden bei 1601, 1555 und 1212 cm^{-1} sind ebenfalls vorhanden. Sie werden der Reihe nach von Coke, einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung und einer C-H-Deformationsschwingung hervorgerufen. Generell weisen die Banden nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 deutlich geringere Intensitäten auf als vorher. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen erkennt man unter Reaktionsgas eine schwache P-O-Bande negativer Intensität bei 1088 cm^{-1} . Außerdem entstehen stärkere Banden negativer Intensität bei 1003, 971 und 911 cm^{-1} , wobei die ersten beiden von Mo=O- und die letzte von eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen verursacht werden. Eine V=O-Bande negativer Intensität bei 1034 cm^{-1} weist die größte Intensität auf. Alle diese Gruppen sind an der Adsorption beteiligt. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren alle Banden so stark an Intensität, daß sie nicht mehr nachweisbar sind.

Bei 300 °C beobachtet man bei der Aufgabe der Reaktionsgase eine starke CO_2 -Produktion, die zwar auch nach dem Durchgang durch ein Maximum einen niedrigeren Wert erreicht; dieser liegt aber höher als bei der vorherigen Temperatur. OH-Banden bilden sich im Valenzschwingungsbereich bei dieser Temperatur nicht mehr aus. Statt dessen finden sich Banden negativer Intensität bei 3460 und 3220 cm^{-1} , die auf den Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen und konstitutionellem Wasser hinweisen. Daher sollte die Bande bei 1618 cm^{-1} auch weniger von OH-Deformationsschwingungen, sondern von C=C-Schwingungen verursacht werden. Neben einer weiteren C=C-Bande bei 1634 cm^{-1} erkennt man nur noch einen Bereich von 1564 bis 1500 cm^{-1} in dem mehrere nicht genau zuzuordnende Banden vorliegen, die vermutlich durch antisymmetrische Schwingungen von Oberflächenacrylaten hervorgerufen werden. Außerdem ist eine etwas intensivere C-H-Deformationsschwingungsbande bei 1238 cm^{-1} vorhanden. Das Umschalten auf N_2 / O_2 führt zu einem weiteren Verlust von OH-Grup-

pen. Erkennbar ist dies an einer intensiven Bande negativer Intensität bei 3455 cm^{-1} . Eine korrespondierende Bande im Deformationsschwingungsbereich läßt sich nicht finden. Dies liegt vermutlich an der breiten Bande von ca. 1700 bis 1380 cm^{-1} , die den in Frage kommenden Bereich überlagert. Hierin einzelne Banden zuzuordnen ist nicht sinnvoll. Der gesamte Bereich wird vermutlich durch Coke-Ablagerungen verursacht. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich unter Reaktionsgas Banden negativer Intensität bei 1085 , 1034 , 1007 und 911 cm^{-1} aus, die auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Reaktion hinweisen. Im Gegensatz zu allen bisher bei dieser Temperatur gemachten Beobachtungen läßt sich auch noch eine Mo=O-Bande negativer Intensität bei 970 cm^{-1} nachweisen. Die höchste Intensität weisen die Banden der V=O- und der eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen auf. Durch die Spülung mit N_2 / O_2 verlieren alle Banden so stark an Intensität, daß sie nicht mehr nachweisbar sind.

8.4 Mo₉V₃W_{1,2}O_x bei verschiedenen Temperaturen

Mit steigender Temperatur verlieren die Adsorbatbanden deutlich an Intensität, was mit geringeren Adsorbatmengen erklärt werden kann. Lediglich bei den beiden Aldehyden kann zwischen 100 und 150 °C kein großer Unterschied festgestellt werden.

8.4.1 Methacrolein / O₂ / H₂O

Die Basislinie erfährt mit steigender Temperatur einen leichten Anstieg. Bei 300 °C erkennt man einen deutlich stärkeren Anstieg, was darauf schließen läßt, daß der Katalysator bei dieser Temperatur stärker reduziert werden kann und mehr Sauerstoff zur Verfügung stellt. Durch das Umschalten auf N₂ / O₂ erfolgt bei allen Temperaturen eine Reoxidation, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Dies ist bei 300 °C auch am intensivsten ausgeprägt. Die Bandenlagen der C=O-Schwingungen sind in der Tab. 8-5 zusammengefaßt.

Bei der Reaktionsgasaufgabe bei 100 °C kann keine CO₂-Entwicklung beobachtet werden. Zunächst bildet sich bei 1642 cm⁻¹ eine Bande aus, lange bevor im OH-Valenzschwingungsbereich welche entstehen. Dies bedeutet, daß die später bei 1612 cm⁻¹ nachzuweisende Bande nicht ausschließlich von Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen werden kann. Sie muß, zumindest teilweise, von C=C-Valenzschwingungen verursacht werden. Den Oberflächenhydroxylgruppen wird außerdem eine breite Bande im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3400 cm⁻¹ zugeordnet. Ebenfalls durch die Wasserzufuhr entsteht eine breite weit auslaufende Schulter an der OH-Valenzschwingungsbande von 3200 bis 2000 cm⁻¹. Eine Bande negativer Intensität bei 1419 cm⁻¹ deutet auf einen Verlust von Kristallwasser hin. Aufgrund der intensiven Banden im OH-Valenzschwingungsbereich kann hier nur eine Einkerbung negativer Intensität bei 3230 cm⁻¹ beobachtet werden. Neben diesen OH-Banden läßt sich auch noch eine Schulter im C=O-Valenzschwingungsbereich bei 1670 cm⁻¹ nachweisen, die durch adsorbiertes Methacrolein hervorgerufen werden sollte. Da die Schulter gegenüber den Banden von gasförmigem Methacrolein (1727 und 1716 cm⁻¹) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, muß bei dieser Adsorbatform eine Koordination über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe erfolgen. Damit wird die C=O-Bindung geschwächt und es

erfolgt eine Verschiebung der Bandenlage nach niedrigeren $\tilde{\nu}$. Nach [72] handelt es sich dabei um eine schwach gebundene Oberflächenspezies, die man analog des Acroleinadsorbates nach Tab. 3-1 einem koordinativ gebundenen Methacrolein zuordnen kann. Bei 1780 cm^{-1} läßt sich eine weitere schwache Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ erkennen. Hierbei könnte es sich um eine Adsorbatform handeln, bei der die C=O-Bindung gestärkt wird. Als Erklärung kommt dafür ein Angriff des Katalysators an der C=C-Doppelbindung des Methacroleins oder ein Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Kohlenstoffatom der C=O-Gruppe in Frage, da in beiden Fällen ein Elektronenschub und somit eine Erhöhung der Bindungsordnung der C=O-Bindung die Folge wäre. Eine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden Theorien ist bei diesem Versuch nicht möglich. Vermutlich wird diese Bande von einem Vorläufer der Coke-Ablagerungen, also einem undefinierten Deposit auf dem Katalysator verursacht. Die Banden negativer Intensität im Bereich der C=O-Schwingungen werden durch geringfügige Schwankungen der Konzentration des gasförmigen Methacroleins hervorgerufen. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 beobachtet man eine leichte Abnahme der Bandenintensitäten. Es lassen sich aber noch alle Banden bzw. Schultern nachweisen. Zusätzlich erkennt man im Bereich der C-H-Schwingungen zwei schwache Banden bei 2981 und 2943 cm^{-1} . Diese Banden besitzen aber eine so geringe Intensität, daß sie nicht überbewertet werden sollten. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen entstehen unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1012 , 933 , 910 und 810 cm^{-1} . Eine Zuordnung zu bestimmten Gruppen des Katalysators ist aber aufgrund der vielen in diesem Bereich auftretenden Schwingungen nicht möglich. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 verschwinden die Banden. Lediglich die Bande bei der höchsten $\tilde{\nu}$ läßt sich noch abgeschwächt und leicht nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben, nachweisen.

Genau wie bei der Messung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ kann bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ die Ausbildung einer Bande bei 1623 cm^{-1} beobachtet werden, lange bevor Banden von gasförmigem H_2O zu erkennen sind bzw. Banden im OH-Valenzschwingungsbereich entstehen. Die Bande, die später bei 1612 cm^{-1} angesiedelt ist, wird daher nicht ausschließlich von OH-Deformationsschwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen verursacht, sondern auch durch C=C-Schwingungen von adsorbiertem Methacrolein. Eine CO_2 -Produktion kann man bei der Reaktionsgasaufgabe nicht beobachten. Bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich exakt die gleichen Banden detektieren wie bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Selbst die Bandenintensitäten sind in etwa vergleichbar. Im Bereich der C=O-Banden erkennt man ähnlich wie bei Acrolein nur noch die schwa-

che Schulter bei 1780 cm^{-1} . Die anderen Schultern oder Banden treten nicht mehr auf. Das Umschalten auf N_2 / O_2 liefert ein gegenüber den In-situ-Bedingungen verändertes Spektrum. Die OH-Banden haben deutlich an Intensität verloren. An der Bande bei 1612 cm^{-1} finden nach höheren $\tilde{\nu}$, im Bereich der C=O-Schwingungen, keine signifikanten Veränderungen statt. Nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ tritt eine Schulter bei 1560 cm^{-1} in Erscheinung, die nach [72] von der antisymmetrischen Carboxylatschwingung eines Oberflächenmethacrylates hervorgerufen werden könnte (vgl. Tab. 3-2). Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen kann man ebenfalls die gleichen Beobachtungen machen wie bei 100 °C .

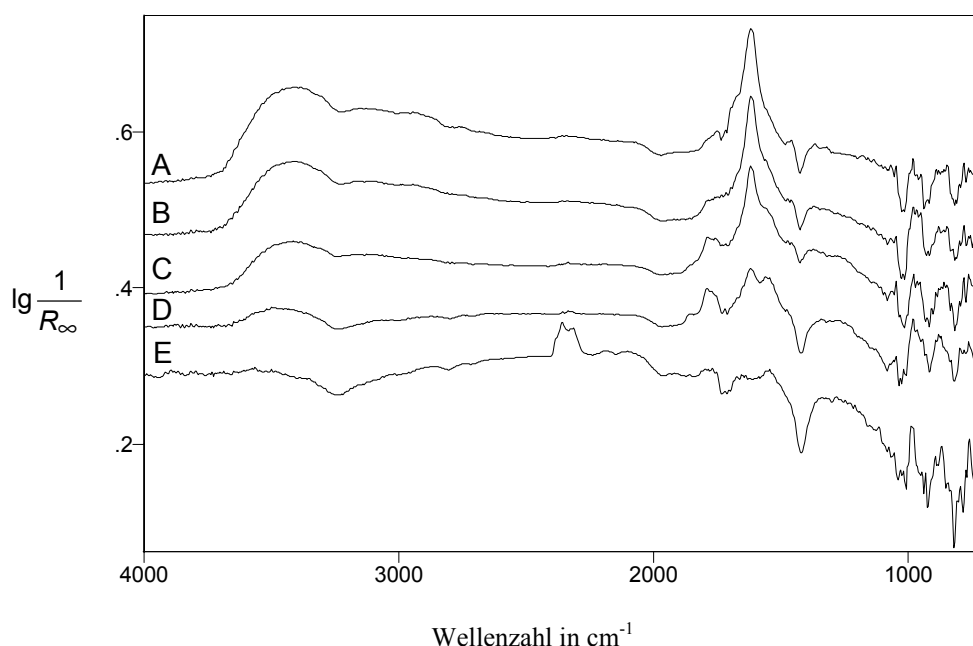


Abb. 8-21 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit 5 % Methacrolein / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 100 °C , B: 150 °C , C: 200 °C , D: 250 °C , E: 300 °C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Während der Reaktionsgasaufgabe bei 200 °C beobachtet man, im Gegensatz zu dem Versuch mit Acrolein, immer noch keine CO_2 -Entwicklung. Die OH-Valenzschwingungsbande und die Bande im C=C-Valenz- bzw. OH-Deformationsschwingungsbereich weisen die gleichen Bandenlagen wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen auf, sind jedoch, anders als bei dem Versuch mit Acrolein (vgl. Kapitel 8.4.2), nur geringfügig schwächer ausgeprägt. Aufgrund geringfügiger Konzentrationsschwankungen

in der Gasphase treten Banden negativer Intensität im Bereich der C=O-Banden des gasförmigen Methacroleins (1727 und 1716 cm^{-1}) auf. Außerdem erkennt man bei 1782 und 1753 cm^{-1} zwei Banden im C=O-Valenzschwingungsbereich. Diese Banden stimmen im Gegensatz zu dem Versuch mit Acrolein nicht mit den C=O-Banden der bei der Selektivoxidation entstehenden gasförmigen Säure (1764 cm^{-1} mit einer Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$) überein. Es läßt sich ebenfalls keine OH-Valenzschwingungsbande der Methacrylsäure nachweisen, so daß man davon ausgehen muß, daß die beobachteten Banden von Adsorbaten stammen. Dies trifft insbesondere für die Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ zu, die vermutlich, genau wie eine Schulter bei 1845 cm^{-1} , von Depositen auf der Oberfläche hervorgerufen wird. Die Bande bei 1753 cm^{-1} kann man eventuell der Schulter der gasförmigen Methacrylsäure zuordnen. An der intensiven Bande bei 1612 cm^{-1} findet sich eine Schulter bei 1549 cm^{-1} , die einer antisymmetrischen Schwingung eines Oberflächenmethacrylates zugeordnet werden kann. Bei 1469 und 1452 cm^{-1} lassen sich nach [72] noch zwei sehr schwache Banden im Bereich der antisymmetrischen CH_3 -Schwingung nachweisen, die dafür sprechen, daß die Methylgruppe bei der Adsorption intakt bleibt. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt deutliche Veränderungen des Spektrums und bestätigt gleichzeitig die oben getroffene Vermutung bezüglich der Bandenzuordnung im C=O-Valenzschwingungsbereich. Hier ist nur noch bei 1787 cm^{-1} eine Bande zu erkennen, die Coke-Ablagerungen zugeordnet werden sollte. Nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ ist lediglich eine schwache Schulter nachweisbar. Die unter In-situ-Bedingungen vorhandene Bande bei 1753 cm^{-1} ist nicht mehr zu erkennen und sollte daher entweder von entstandener Methacrylsäure oder von einem Adsorbat hervorgerufen werden, das nur unter In-situ-Bedingungen auftritt. Die Oberflächenhydroxylbanden sind im Bereich der Valenzschwingungen nahezu vollständig verschwunden. Bei 1610 cm^{-1} findet sich aber immer noch eine relativ intensive Bande, die aufgrund der sehr schwach ausgeprägten OH-Valenzschwingungsbanden hauptsächlich von C=C-Valenzschwingungen verursacht werden sollte. Dies würde bedeuten, daß die Adsorbate zumindest größtenteils eine intakte C=C-Doppelbindung aufweisen und somit der Elektronenschub in die C=O-Doppelbindung durch den Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Carbonylkohlenstoffatom erfolgt. Diese Beobachtung bestätigt außerdem, daß diese Bande unter Reaktionsbedingungen durch eine Überlagerung von C=C-Valenz- und OH-Deformationsschwingungen hervorgerufen wird. Die Bande negativer Intensität bei 1425 cm^{-1} ist noch in abgeschwächter Form gegenüber den Spektren unter Reaktionsbedingungen vorhanden. Aus der Schulter bei 1549 cm^{-1} unter Reaktionsbedingun-

gen ist jetzt eine Bande bei 1553 cm^{-1} geworden, die damit näher an dem in der Literatur [72] für die Adsorption auf Cobaltmolybdat angegebenen Wert von 1580 cm^{-1} liegt. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten mit geringfügigen Verschiebungen die gleichen Banden auf. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 läßt sich praktisch keine Bande mehr sicher nachweisen.

Zu Beginn der Reaktionsgasaufgabe bei 250 °C beobachtet man wieder das Entstehen einer Bande bei 1615 cm^{-1} , lange bevor Banden von gasförmigem H_2O sichtbar sind. Dies zeigt, daß die später bei 1613 cm^{-1} angesiedelte Bande auch von $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen hervorgerufen wird. Nach erfolgter Methacroleinzufuhr wird im Rahmen dieser Temperaturvariation zum ersten Mal CO_2 produziert, dessen Bandenintensität aber nach ca. fünf Minuten wieder auf nahezu Null absinkt. Im Schwingungsbereich der Oberflächenhydroxylgruppen beobachtet man gegenüber den vorherigen Temperaturen eine weitere Intensitätsabnahme. Im Valenzschwingungsbereich ist nur noch eine schwache breite Bande bei 3446 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande bei 1613 cm^{-1} wird durch eine Kombination aus OH-Deformationsschwingungen und $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen hervorgerufen. Die Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} ist bei diesem Versuch intensiver ausgebildet als bei den vorherigen Temperaturen. Zusammen mit der angedeuteten Bande negativer Intensität bei 3240 cm^{-1} zeigt dies den mit steigender Temperatur wachsenden Verlust von Kristallwasser. Die eigentlichen Adsorbatbanden, insbesondere im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich oder im Bereich der Oberflächenacrylate, verlieren gegenüber dem Versuch bei 200 °C praktisch nicht an Intensität. Neben einer Bande bei 1785 cm^{-1} , die der gleichen Adsorbatspezies wie bei 200 °C zugeordnet werden sollte, findet sich eine Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bei 1751 cm^{-1} , die eventuell von gasförmiger Methacrylsäure verursacht wird. Die Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei 1850 cm^{-1} ist ebenfalls noch nachweisbar. Im Bereich der $\text{C}=\text{O}$ -Banden des gasförmigen Methacroleins (1716 und 1727 cm^{-1}) beobachtet man Banden negativer Intensität, die auf ein Grenzschichtphänomen hinweisen. Eine Doppelbande bei 1556 und 1541 cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 1472 cm^{-1} (beeinflusst durch die Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1}) können einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung und einer antisymmetrischen CH_3 -Schwingung eines Oberflächenmethacrylates zugeordnet werden. Die zugehörige symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe kann dagegen nicht nachgewiesen werden. Auch bei 250 °C liegt also die Methylgruppe unverändert im Adsorbat vor. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 verschwinden die Banden von Oberflächenhydroxyl-

gruppen im Valenzschwingungsbereich vollständig. Im Bereich der OH-Valenzschwingungen erfährt die bereits unter Reaktionsgasen angedeutete Bande negativer Intensität bei 3240 cm^{-1} einen Intensitätszuwachs. Dieser ist aber vermutlich nur durch den Intensitätsverlust der OH-Bande bei 3446 cm^{-1} vorgetäuscht, da die zugehörige Bande im Deformationsschwingungsbereich keine Intensitätsveränderungen erfährt. Neben einer Bande bei 1790 cm^{-1} läßt sich eine weitere schwächere Bande bei 1859 cm^{-1} nachweisen. Die Zuordnung erfolgt analog dem Versuch bei 200 °C . Nach dem Verlust des OH-Deformationsschwingungsanteiles manifestiert sich eine Bande bei 1633 cm^{-1} , die einer C=C-Doppelbindungsschwingung zugeordnet werden kann. Von der Doppelbande bei 1556 und 1541 cm^{-1} ist nur noch eine Bande bei 1540 cm^{-1} übriggeblieben. Die Bande bei 1470 cm^{-1} ist nur noch als Schulter zu erkennen. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich entstehen unter Reaktionsgas drei Banden negativer Intensität bei 1025 , 910 und 812 cm^{-1} . Die Bande bei der höchsten $\tilde{\nu}$ weist eine deutliche Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ auf. Sie deutet vermutlich auf einen Verlust von terminalen Me=O-Gruppen hin. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich. Bis auf diese Bande, die nahezu unverändert erhalten bleibt, lassen sich unter N_2 / O_2 keine Banden negativer Intensität mehr in diesem Bereich nachweisen.

Bei 300 °C beobachtet man bei der Reaktionsgasaufgabe eine deutliche Entwicklung von CO_2 , die auf einem konstanten Niveau erhalten bleibt. Außerdem verliert der Katalysator deutliche Mengen an Kristallwasser, erkennbar an den Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} . Im Gegensatz zu dem Versuch mit Acrolein lassen sich nur Banden negativer Intensität von Methacrolein (1727 und 1716 cm^{-1}) nachweisen. Banden des Zielproduktes der Selektivoxidation können bis auf eine schwache Bande bei 1767 cm^{-1} nicht beobachtet werden. Statt dessen treten aufgrund von Grenzschichtphänomenen sogar Banden von CO_2 auf. Dies zeigt deutlich den Selektivitätsunterschied zwischen der Oxidation von Acrolein und Methacrolein. Adsorbatbanden werden ebenfalls nicht nachgewiesen. Lediglich bei 1792 und 1540 cm^{-1} könnte man schwache Adsorbatbanden vermuten, auf deren Interpretation aber aufgrund der nicht gesicherten Existenz verzichtet werden soll. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 lassen sich ebenfalls keine Adsorbatbanden erkennen. Lediglich die beiden Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} sind unverändert vorhanden. Bei 300 °C können sich also im Gegensatz zu den anderen Temperaturen und in Einklang mit den Ergebnissen mit Acrolein keine stabilen Adsorbate in detektierbaren Mengen auf dem Katalysator ausbilden.

Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich entstehen drei Banden negativer Intensität bei 1002, 917 und 812 cm^{-1} . Die Bande bei der höchsten $\tilde{\nu}$ weist eine deutliche Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ auf. Sie deutet vermutlich auf einen Verlust von terminalen Me=O-Gruppen hin. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 verschwinden diese Banden vollständig, im Bereich der beiden ersten Banden entstehen sogar schwache Banden positiver Intensität.

8.4.2 Acrolein / O_2 / H_2O

Nach Andrushkevich et al. [73] lassen sich bei verschiedenen Temperaturen deutlich andere Adsorbatformen des Acroleins nachweisen. Diese Beobachtung kann mit den hier untersuchten Katalysatoren teilweise bestätigt werden. Die Basislinie erfährt mit steigender Temperatur einen Anstieg. Im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit Methacrolein läuft dieser Anstieg aber relativ kontinuierlich ab. Ein Schnitt zwischen 250 und 300 $^{\circ}\text{C}$ tritt unter Acrolein nicht auf. Der Katalysator kann also bereits bei niedrigerer Temperatur reduziert bzw. der Katalysatorsauerstoff aktiviert werden. Dies ist ein Hinweis auf das unterschiedliche Verhalten des Katalysators bei den unterschiedlichen Edukten. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 erfolgt, bis auf den Versuch bei 100 $^{\circ}\text{C}$, bei dem keine Änderung stattfindet, bei allen Temperaturen eine Reoxidation, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Die Bandenlagen der C=O-Schwingungen sind in der Tab. 8-5 zusammengefaßt.

Bei der Reaktionsgasaufgabe erfolgt, wie auch schon bei den Versuchen an $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, immer als erstes die Wasserzufuhr und etwas verzögert die Acroleinzufuhr. Eine CO_2 -Entwicklung kann bei 100 $^{\circ}\text{C}$ nicht beobachtet werden. Zunächst bilden sich bei dem Versuch bei 100 $^{\circ}\text{C}$ Banden von Oberflächenhydroxylgruppen aus, bevor Banden von gasförmigem H_2O sichtbar werden. Anfangs wird also auch hier das gesamte Wasser in Form von Oberflächenhydroxylgruppen gebunden. Die Zeitdauer bis zum Durchbrechen der Gasphasenbanden des H_2O ist auf diesem Katalysator deutlich kürzer als auf $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$. Den Oberflächenhydroxylgruppen wird eine breite Bande im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3400 cm^{-1} und eine scharfe OH-Deformationsschwingungsbande bei 1611 cm^{-1} zugeordnet. Ebenfalls durch die Wasserzufuhr entsteht eine breite weit auslaufende Schulter an der OH-Valenzschwingungsbande von

3200 bis 2000 cm^{-1} . Eine Bande negativer Intensität bei 1419 cm^{-1} deutet auf einen Verlust von Kristallwasser hin. Aufgrund der intensiven Banden im OH-Valenzschwingungsbereich kann hier lediglich eine Einkerbung negativer Intensität bei 3230 cm^{-1} beobachtet werden. Neben diesen OH-Banden läßt sich auch noch eine Bande bzw. Schulter im C=O-Valenzschwingungsbereich bei 1680 cm^{-1} nachweisen, die durch adsorbiertes Acrolein hervorgerufen werden sollte. Da die Bande gegenüber den Banden von gasförmigem Acrolein (1731 und 1711 cm^{-1}) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, muß bei dieser Adsorbatform eine Adsorption über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe erfolgen. Damit wird die C=O-Bindung geschwächt und es findet eine Verschiebung der Bandenlage nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ statt. Nach [73] kann man eine Zuordnung zu koordinativ an ein Metallatom gebundenem Acrolein vornehmen, das Banden zwischen 1690 und 1660 cm^{-1} aufweisen sollte (vgl. Tab. 3-1). Bei 1770 cm^{-1} läßt sich eine weitere schwache Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ erkennen, bei der es sich genau wie bei dem Versuch mit Methacrolein an dem gleichen Katalysator bei der gleichen Temperatur bereits um ein undefiniertes Deposit handeln kann (vgl. Kapitel 8.4.1). Ebenso könnte hier aber auch ein Hinweis auf bereits bei dieser Temperatur gebildete gasförmige Acrylsäure (1781 und 1763 cm^{-1}) vorliegen. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 stellt man eine leichte Abnahme der Bandenintensitäten fest. Es lassen sich aber noch alle Banden nachweisen. Die C=O-Bande bzw. Schulter bei 1680 cm^{-1} ist als einzige gegenüber den In-situ-Bedingungen verschoben. Sie liegt jetzt bei 1695 cm^{-1} . Vermutlich kommt diese Verschiebung dadurch zustande, daß die Bande vorher von der intensiven OH-Deformationsschwingungsbande beeinflusst wurde. Aber auch eine chemische Erklärung läßt sich finden. Wenn die Adsorption so wie oben beschrieben erfolgt, kann durch das Umschalten auf N_2 / O_2 eine Lockerung der Bindung an den Katalysator resultieren. Dadurch wird die C=O-Bindung wieder gestärkt und verschiebt sich nach höheren $\tilde{\nu}$. Die zweite Schulter bei höheren $\tilde{\nu}$ ist praktisch nicht mehr nachweisbar, was ihre Zuordnung zu gasförmiger Acrylsäure untermauert. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen entstehen unter den Reaktionsgasen zwei Doppelbanden negativer Intensität bei 1007 und 980 cm^{-1} sowie 923 und 907 cm^{-1} . Bis auf eine Bande bei 1029 cm^{-1} sind unter N_2 / O_2 keine Banden mehr zu erkennen.

Die Ausbildung der OH-Banden erfolgt bei 150 °C praktisch zeitgleich mit dem Auftreten der H_2O -Gasphasenbanden. Eine CO_2 -Produktion läßt sich jetzt sehr schwach beobachten. Im Bereich der OH-Schwingungen erkennt man exakt die gleichen Banden

wie bei 100 °C. Selbst die Bandenintensitäten sind in etwa vergleichbar. Im Bereich der C=O-Banden kann man nur noch die schwache Schulter bei 1770 cm⁻¹ nachweisen. Das Umschalten auf N₂ / O₂ liefert ein gegenüber den In-situ-Bedingungen deutlich verändertes Spektrum. Da die OH-Banden deutlich an Intensität verloren haben, lassen sich jetzt im Bereich der C=O-Schwingungen Banden nachweisen. Es zeigt sich ein breites Plateau bei 1740 bis 1690 cm⁻¹, dessen Bandenlage im Bereich der Gasphasenbanden von Acrolein liegt. Daran findet sich eine Schulter bei 1780 cm⁻¹, die anlog des Versuches bei 100 °C zugeordnet werden kann. An der OH-Bande bei 1611 cm⁻¹ tritt eine Schulter bei 1550 cm⁻¹ in Erscheinung, die nach Tab. 8-4 einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung angehört. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1020, 992, 920 und 811 cm⁻¹ auf. Unter N₂ / O₂ ist nur noch die erste Bande in verbreiteter Form nachweisbar.

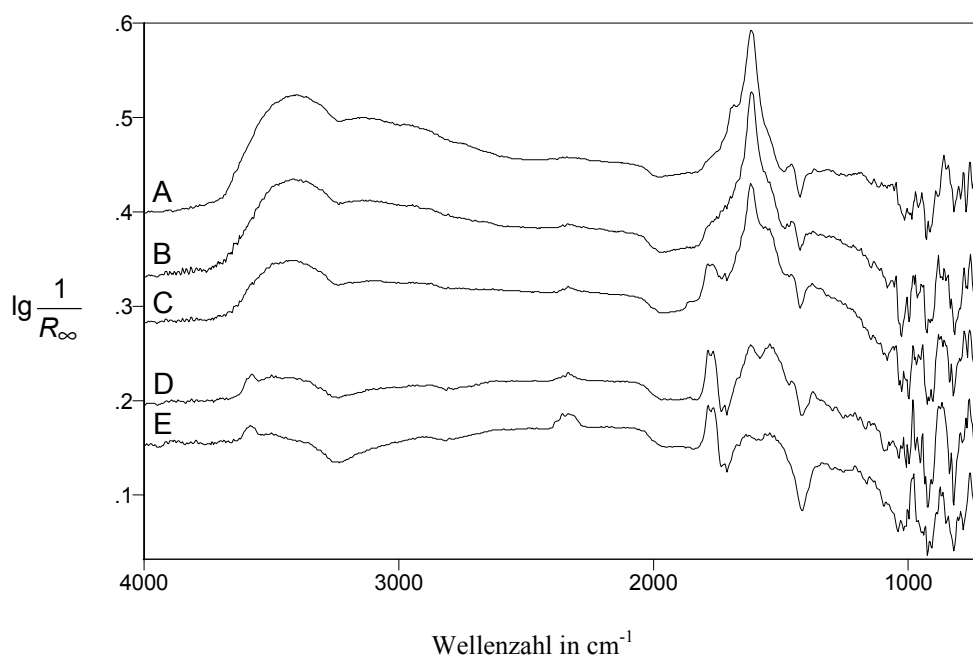


Abb. 8-22 Differenzspektren zwischen Mo₉V₃W_{1,2}O_x während der Behandlung mit 5 % Acrolein / 15 % O₂ / 15 % H₂O in N₂ bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N₂ / O₂. A: 100 °C, B: 150 °C, C: 200 °C, D: 250 °C, E: 300 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Die Reaktionsgasauflage bei 200 °C führt zu einer leichten CO₂-Entwicklung. Die OH-Banden bilden sich wieder zeitgleich mit den Banden von gasförmigem H₂O aus. Sie weisen alle die gleichen Bandenlagen auf wie bei den beiden vorhergehenden Versu-

chen, sind jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Aufgrund von Grenzschichtphänomenen treten Banden negativer Intensität im Bereich der C=O-Banden des gasförmigen Acroleins (1731 und 1711 cm^{-1}) und Banden positiver Intensität im Bereich der C=O-Banden der gasförmigen Acrylsäure (1781 und 1768 cm^{-1}) auf. Es zeigt sich also, daß bereits bei 200 °C Acrylsäure gebildet wird. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den Beobachtungen mit Methacrolein und zeigt, daß Acrolein bereits bei viel niedrigeren Temperaturen umgesetzt werden kann. Die normalerweise ebenfalls auftretende OH-Valenzschwingungsbande der Acrylsäure läßt sich hier an der intensiven Oberflächenhydroxylbande bei 3576 cm^{-1} erahnen. Außerdem kann man bei 1557 und 1541 cm^{-1} zwei Banden nachweisen, die nach Tab. 8-4 einer antisymmetrischen Carboxylatschwingung eines Oberflächenacrylates zugeordnet werden können. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt wieder deutliche Veränderungen des Spektrums. Die Oberflächenhydroxylbanden sind nahezu vollständig verschwunden. Lediglich die Banden negativer Intensität bei 3240 und 1419 cm^{-1} sind noch vorhanden. Im Bereich der C=O-Banden erkennt man neben einer Schulter bei 1856 cm^{-1} eine deutliche Bande. Diese liegt mit 1789 cm^{-1} bei deutlich höheren $\tilde{\nu}$ als die C=O-Banden von gasförmigem Acrolein oder gasförmiger Acrylsäure. Es muß sich hier also in beiden Fällen um eine Adsorbatform handeln, bei der die C=O-Bindung gestärkt wird. Als mögliche Erklärungen kommen die beiden bereits bei dem Versuch bei 100 °C erwähnten in Frage. Vermutlich werden beide Banden durch Coke-Ablagerungen hervorgerufen. Da die OH-Banden im Valenzschwingungsbereich nahezu vollständig verschwunden sind, sollte die intensive Schulter bei 1605 cm^{-1} wohl eher einer C=C-Doppelbindungsschwingung zugeordnet werden. Dies würde bedeuten, daß die Adsorbate zumindest größtenteils eine intakte C=C-Doppelbindung aufweisen und somit der Elektronenschub in die C=O-Doppelbindung durch den Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Carbonylkohlenstoffatom erfolgt. Bei 1555 cm^{-1} ist jetzt die intensivste Bande nachweisbar, die aus den beiden Banden bei 1557 und 1541 cm^{-1} entstanden sein sollte. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1020 , 992 , 910 und 818 cm^{-1} auf. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr erkennbar.

Wenn man die Reaktionsgasaufgabe bei 250 °C betrachtet, so stellt man fest, daß wiederum das Sichtbarwerden von Gasphasenwasser und die Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen gleichzeitig stattfinden. Nach erfolgter Acroleinzufuhr wird etwas

mehr CO₂ produziert als bei 200 °C. Die Banden der Oberflächenhydroxylgruppen und des Kristallwasserverlustes liegen bei den gleichen $\tilde{\nu}$ wie bei den bisherigen Versuchen (3400 cm⁻¹, sehr breit und 1613 cm⁻¹, negative Intensität 1408 cm⁻¹ und angedeutet bei 3240 cm⁻¹). Sie sind allerdings, insbesondere im Valenzschwingungsbereich, deutlich schwächer ausgebildet als bisher. Zwischen 3200 und 2000 cm⁻¹ lassen sich jetzt, mit Ausnahme der CO₂-Banden, keine Banden mehr nachweisen. Analog des Versuches bei 200 °C treten auch hier Banden negativer Intensität im Bereich der C=O-Banden des gasförmigen Acroleins (1731 und 1711 cm⁻¹) und Banden positiver Intensität im Bereich der C=O-Banden der gasförmigen Acrylsäure (1781 und 1765 cm⁻¹) auf. Allerdings weisen sie nun eine höhere Intensität auf. Außerdem läßt sich jetzt deutlich die OH-Bande der gasförmigen Acrylsäure bei 3579 cm⁻¹ erkennen. Im C=O-Valenzschwingungsbereich kann man keine weiteren Banden detektieren. Eine intensive Bande tritt noch bei 1540 cm⁻¹ in Erscheinung. Für die Zuordnung dieser Bande kommt die gleiche wie bei 200 °C in Betracht. Außerdem ist eine Bande bei 1450 cm⁻¹ vorhanden. Hierbei handelt es sich nach Tab. 8-4 um die zugehörige symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe. Nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ verschwinden die Banden von Oberflächenhydroxylgruppen vollständig. Im Bereich der OH-Valenzschwingungen findet sich bei 3240 cm⁻¹ eine breite Bande negativer Intensität. Genau wie bei 200 °C kann man nun zwei Banden bei 1859 und 1789 cm⁻¹ nachweisen, deren Zuordnung analog dem Versuch bei 200 °C erfolgt. Eine Bande bei 1632 cm⁻¹ ist einer C=C-Doppelbindungsschwingung zugehörig. Bei 1554 cm⁻¹ ist genau wie bei 200 °C jetzt die stärkste Adsorbatbande sichtbar, die vermutlich aus der In-situ-Bande bei 1540 cm⁻¹ entstanden ist. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich lassen sich in situ nur zwei Banden negativer Intensität bei 916 und 815 cm⁻¹ erkennen, die nach dem Umschalten auf N₂ / O₂ verschwunden sind.

Bei 300 °C beobachtet man, in logischer Fortführung der bisherigen Beobachtungen, nur noch bei der Wasserzufuhr eine minimale Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen bei 3400 und 1618 cm⁻¹, die unter In-situ-Bedingungen gar nicht mehr sicher nachzuweisen sind. Außerdem verliert der Katalysator mit beginnender Acroleinaufgabe deutliche Mengen an Kristallwasser, erkennbar an den Banden negativer Intensität bei 3240 und 1409 cm⁻¹. Darüber hinaus ist jetzt eine deutliche CO₂-Entwicklung zu beobachten. Neben den Banden negativer bzw. positiver Intensität von gasförmigem Acrolein (1731 und 1711 cm⁻¹) bzw. gasförmiger Acrylsäure (1780 und 1762 cm⁻¹) so-

wie 3584 cm^{-1}), die bereits bei 250 °C vorhanden waren und bei 300 °C lediglich eine höhere Intensität aufweisen, lassen sich keine deutlichen Banden nachweisen. Lediglich bei 1618 und 1540 cm^{-1} könnte man schwache Adsorbatbanden vermuten, auf deren Interpretation aber aufgrund der nicht gesicherten Existenz verzichtet werden soll. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 kann man ebenfalls keine Adsorbatbanden erkennen. Die Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} sind etwas stärker ausgeprägt, was für eine weiter fortgeschrittene Kristallwasserentfernung spricht. Bei 300 °C können sich also im Gegensatz zu den anderen Temperaturen keine detektierbaren Mengen stabiler Adsorbate auf dem Katalysator ausbilden bzw. Coke-Ablagerungen werden sofort abgebrannt. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1034 , 1011 , 918 und 814 cm^{-1} auf. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr nachweisbar.

Bis 250 °C läßt sich bei ca. 1450 cm^{-1} unter Reaktionsbedingungen eine Bande nachweisen, die bei 300 °C lediglich als Schulter in der intensiven Bande negativer Intensität bei 1409 cm^{-1} zu erkennen ist. Diese Bande bleibt lediglich bei 100 °C nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 bestehen. Ansonsten läßt sie sich nicht mehr nachweisen. Bei dieser Bande könnte es sich um die symmetrische Schwingung eines Oberflächenacrylates handeln. Gasförmige Acrylsäure weist allerdings auch eine Bande bei 1424 cm^{-1} auf, die zumindest bei den Versuchen ab 200 °C , bei denen deutliche Mengen an gasförmiger Acrylsäure zu erkennen sind, durch die Banden negativer Intensität im OH-Deformationsschwingungsbereich entsprechend verschoben sein könnte. Eine sichere Zuordnung der Bande ist daher nicht möglich.

8.4.3 Methacrylsäure / O_2 / H_2O

Die Basislinie erfährt erst ab 250 °C einen leichten Anstieg. Bei 300 °C erkennt man einen deutlich stärkeren Anstieg, was darauf schließen läßt, daß der Katalysator bei dieser Temperatur stärker reduziert werden kann und mehr Sauerstoff zur Verfügung stellt. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 erfolgt lediglich bei 300 °C eine Reoxidation, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Das Verhalten stimmt damit zumindest weitgehend mit dem Verhalten überein, das man an dem gleichen Katalysator mit Methacrolein beobachten kann.

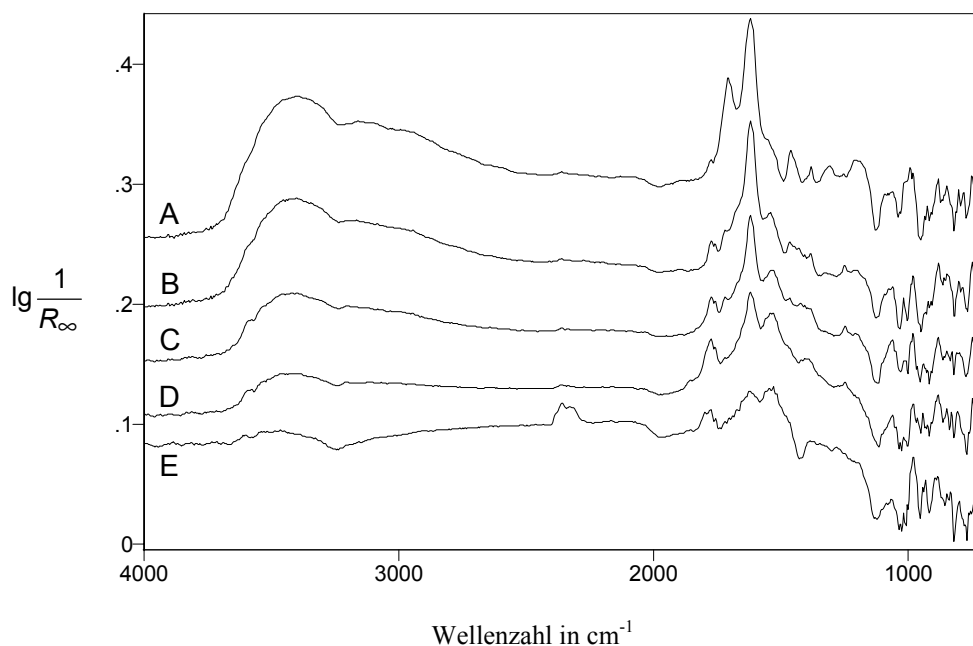


Abb. 8-23 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit 2 % Methacrylsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 100 °C, B: 150 °C, C: 200 °C, D: 250 °C, E: 300 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Während der Reaktionsgasaufgabe bei 100 °C tritt keine CO_2 -Entwicklung auf. Eine breite Valenzschwingungsbande bei 3400 cm^{-1} und eine Deformationsschwingungsbande bei 1614 cm^{-1} werden durch molekular adsorbiertes Wasser hervorgerufen. Der erhöhte Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} wird ebenfalls durch diese Oberflächenspezies verursacht. Neben einer sehr schwachen Bande bei 1770 cm^{-1} erkennt man eine intensive $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1704 cm^{-1} . Bei dieser Bande handelt es sich um eine Oberflächenspezies, bei der die Adsorption über das Sauerstoffatom der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe erfolgt. Somit ließe sich die Verschiebung gegenüber den Gasphasen- $\text{C}=\text{O}$ -Banden der Methacrylsäure (1764 und 1753 cm^{-1}) erklären. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Bande bei 1704 cm^{-1} nur bei dieser Temperatur zu beobachten ist. Dies spricht zum einen dafür, daß es sich um ein eigenständiges Adsorbat handelt. Zum anderen kann man postulieren, daß dieses Adsorbat, da es bei der niedrigsten Temperatur gebildet wird, eine der ersten Zwischenstufen bei einer Adsorption der Methacrylsäure an diesem Katalysator darstellt. Die Bande bei 1770 cm^{-1} wird vermutlich durch geringfügige Schwankungen der Gasphasenzusammensetzung verursacht. Banden bei 1538 ^{Schulter}, 1456 , 1377 , 1303 , 1249 und 1202 cm^{-1} befinden sich sehr nahe an den Banden, die nach

[72] von einem Methacrylat hervorgerufen werden, so daß eine solche Spezies ebenfalls auf dem Katalysator vorliegt. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt einen Intensitätsverlust der OH-Banden. Sie lassen sich aber noch deutlich nachweisen. Die C=O-Bande bei 1704 cm^{-1} ist völlig verschwunden, was für die oben getroffene Zuordnung spricht, da diese Spezies relativ leicht desorbierbar sein sollte. Die Methacrylatbanden sind zum Teil verschwunden. Einige erfahren eine Bandenverschiebung. Außerdem entstehen einige neue Banden, wovon insbesondere die Bande bei 1538 cm^{-1} intensiv ausgebildet ist. Die Banden liegen mit $1538, 1460, 1422, 1379$ und 1245 cm^{-1} ebenfalls nahe an den Banden eines Methacrylates, so daß eventuell ein Methacrylat an anderen Zentren entstanden ist oder einfach durch den Wechsel der Gasatmosphäre leichte Bandenverschiebungen aufgetreten sind. Bei 2989 und 2940 cm^{-1} erkennt man im C-H-Valenzschwingungsbereich zwei sehr schwache Banden. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen werden unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei $1034, 1023, 946$ und 814 cm^{-1} sichtbar. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr nachweisbar. Lediglich bei 1027 cm^{-1} erkennt man noch eine schwache Bande negativer Intensität.

Bei 150 °C läßt sich ebenfalls keine CO_2 -Entwicklung beobachten. Die OH-Banden finden sich bei den gleichen $\tilde{\nu}$ wie bei dem Versuch bei 100 °C . Sie weisen auch die gleichen Intensitäten auf. Im Bereich der C=O-Banden lassen sich keine Banden von Adsorbaten erkennen. Die schwachen Banden bei $1770, 1755$ und 1716 cm^{-1} werden durch geringe Schwankungen der Gasphasenkonzentration der Methacrylsäure verursacht. Die übrigen Adsorbatbanden liegen nahezu bei den gleichen $\tilde{\nu}$ wie bei dem Versuch bei 100 °C nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 , nämlich bei $1538, 1460, 1426, 1379, 1303$ und 1249 cm^{-1} . Sie sollten wieder einer Methacrylatspezies zugeordnet werden. Das Spektrum bei 150 °C ist also, wie bereits bei dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz beobachtet, nahezu identisch mit dem Spektrum, das man bei 100 °C nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 erhält. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 verlieren die OH-Banden deutlich an Intensität. Einige Adsorbatbanden sind verschwunden, andere werden besser sichtbar. Diese Banden bei $1539, 1419$ und 1245 cm^{-1} können einem Methacrylat zugeordnet werden. Im C=O-Schwingungsbereich ist jetzt eine schwache Schulter bei 1775 cm^{-1} zu erkennen, die einer Adsorbatspezies zugeordnet wird, die entweder über die Doppelbindung andockt oder bei der ein Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Kohlenstoffatom der Carbonsäuregruppe erfolgt. Sie stellt aber vermutlich wieder ein undefiniertes Deposit als Vorläufer der Coke-Banden

dar. Im C-H-Valenzschwingungsbereich beobachtet man zwei sehr schwache Banden bei 2990 und 2941 cm^{-1} . Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1027, 999, 945 und 812 cm^{-1} auf, unter N_2 / O_2 nur noch ein schwacher Doppelpeak bei 1022 und 1004 cm^{-1} .

Betrachtet man das Spektrum bei 200 °C, so erkennt man weder eine CO_2 -Produktion noch deutliche Änderungen bezüglich der Bandenlagen im Vergleich zu 100 °C. Lediglich die OH-Banden haben wieder an Intensität verloren. Es finden sich Banden bei 3401, 1770, 1755, 1716, 1614, 1526, 1460, 1418, 1401 1379 und 1241 cm^{-1} , die analog des vorherigen Versuches zugeordnet werden können. Eine zusätzlich bei 3579 cm^{-1} zu detektierende Bande stellt die OH-Schwingung der gasförmigen Methacrylsäure dar und ist auf Schwankungen der Gasphasenzusammensetzung zurückzuführen. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 zeigt sich ebenfalls ein Spektrum, das mit dem bei 150 °C erhaltenen vergleichbar ist. Während die OH-Banden im Vergleich zu dieser Temperatur noch deutlicher an Intensität verloren haben (insbesondere im Valenzschwingungsbereich und im Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} erkennt man nahezu keine Banden mehr), werden die Adsorbatbanden besser sichtbar. Neben einer Bande bei 1789 cm^{-1} , die analog der Bande bei 1775 cm^{-1} in dem vorherigen Versuch zugeordnet wird, findet man wieder die Methacrylatbanden bei 1542, 1417, 1400 und 1243 cm^{-1} . C-H-Banden lassen sich keine nachweisen. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1023, 996, 950, 910 und 814 cm^{-1} auf. Unter N_2 / O_2 ist lediglich eine schwache Doppelbande bei 1022 und 1007 cm^{-1} zu erkennen.

Bei 250 °C bewirkt die Reaktionsgasaufgabe zunächst eine CO_2 -Produktion, die anschließend wieder auf nahezu Null absinkt. Auch bei dieser Temperatur zeigt sich ein Spektrum, das mit dem der vorher untersuchten Temperatur große Ähnlichkeiten aufweist. Die OH-Banden haben erneut gegenüber 200 °C an Intensität verloren. Banden, die analog des Versuches bei 200 °C zugeordnet werden können, finden sich bei 1772, 1755, 1716, 1614, 1538, 1526, 1460, 1415, 1400, 1390 und 1242 cm^{-1} . Zusätzlich ist noch eine Schulter bei 1852 cm^{-1} zu erkennen, die von Coke-Ablagerungen hervorgerufen wird. Während der Behandlung mit Reaktionsgas wird durch die Schwankung der Gasphasenkonzentration der Methacrylsäure bei 1789 cm^{-1} eine Bande sichtbar, die analog den Banden zugeordnet werden sollte, die bisher nur nach dem Umschalten auf

N_2 / O_2 sichtbar waren. Das Umschalten auf N_2 / O_2 führt zu einem vollständigen Verlust der OH-Valenzschwingungsbanden. Da die bei 1614 cm^{-1} zu beobachtende Schulter also nicht mehr von OH-Deformationsschwingungen hervorgerufen werden kann, muß sie durch C=C-Gruppen verursacht werden. Dies legt den Schluß nahe, daß auch bei den bisherigen Versuchen dieser Meßreihe die Banden in diesem Bereich durch eine Kombination von OH-Deformations- und C=C-Valenzschwingungen hervorgerufen wurden. Neben der bereits unter Reaktionsbedingungen zu erkennenden Bande bei 1852 cm^{-1} findet sich auch bei 1790 cm^{-1} eine recht intensive. Banden, die vermutlich von Oberflächencarboxylaten stammen, erkennt man bei $1540, 1472, 1398, 1333$ und 1244 cm^{-1} . Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen diverse Banden negativer Intensität unterhalb von 1030 cm^{-1} auf. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr nachweisbar. Lediglich im Bereich von 1030 bis 1000 cm^{-1} ist eine leichte negative Intensität zu erkennen.

Die Aufgabe der Reaktionsgase führt bei 300°C zu einer deutlichen CO_2 -Entwicklung, die sich im weiteren Verlauf auf einen niedrigeren Wert einpendelt. Das Spektrum unter Reaktionsbedingungen zeigt Banden von CO_2 , was auf ein Grenzschichtphänomen hindeutet. Banden bei $3600, 1773$ und 1753 cm^{-1} werden durch Schwankungen der Gasphasenzusammensetzung hervorgerufen. Zwei Banden negativer Intensität bei 3245 und 1419 cm^{-1} treten bei dieser Temperatur erstmalig deutlich auf. Sie weisen auf einen Verlust von Kristallwasser hin. Bei den anderen Temperaturen könnte man zumindest im Bereich der OH-Valenzschwingungen auch leichte Banden negativer Intensität erkennen. Die Banden von Oberflächen-OH-Gruppen sind diesmal sehr schwach ausgebildet. Eine breite Bande bei 3450 cm^{-1} kann solchen Gruppen zugeordnet werden. Die zugehörige Bande im Deformationsschwingungsbereich findet sich bei 1617 cm^{-1} . Sie wird aber vermutlich zum Teil auch durch C=C-Valenzschwingungen verursacht. Neben einer Bande bei 1794 cm^{-1} ist auch schwach die Bande bei 1850 cm^{-1} zu erkennen. Beide sollten analog den oben getroffenen Aussagen zugeordnet werden. Die Banden bei $1542, 1526, 1340$ und 1277 cm^{-1} werden von einem Oberflächenmethacrylat hervorgerufen. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 sind die beiden Banden negativer Intensität intensiver geworden. Andere OH-Banden lassen sich nicht mehr detektieren. Auch Adsorbatbanden sind nur noch wenige mit schwacher Intensität nachweisbar. Sie liegen bei $1793, 1748, 1647$ und 1543 cm^{-1} . Die beiden ersten könnten zu Adsorbatspezies gehören, bei denen zum einen die C=O-Bindung gestärkt und zum anderen geschwächt

wurde. Sie sind allerdings so schwach ausgebildet, daß ihre Existenz fragwürdig erscheint. Bei der intensiveren, dritten Bande sollte es sich um eine C=C-Bande handeln. Die ebenfalls intensivere vierte Bande könnte einem Oberflächenmethacrylat zugeordnet werden. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen Banden negativer Intensität bei 1030, 1018, 1003, 949, 910 und 813 cm^{-1} auf. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr nachweisbar.

8.4.4 Acrylsäure / O_2 / H_2O

Die Basislinie erfährt erst bei 300 °C einen deutlichen Anstieg, was darauf schließen läßt, daß der Katalysator nur bei dieser Temperatur deutlich reduziert werden kann und Sauerstoff zur Verfügung stellt. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 erfolgt lediglich bei 300 °C eine Reoxidation, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Das Verhalten stimmt damit weitgehend mit dem Verhalten überein, das man an dem gleichen Katalysator mit Methacrolein und Methacrylsäure beobachten kann. Es weicht deutlich von dem Verhalten unter Acrolein ab.

Bei 100 °C läßt sich keine CO_2 -Entwicklung bei der Reaktionsgasaufgabe beobachten. Die Bande bei 1613 cm^{-1} bildet sich erst bei der etwas verzögert erfolgenden H_2O -Aufgabe aus, nachdem Acrylsäure schon einige Zeit auf den Katalysator eingewirkt hat. Außerdem wächst parallel zu dieser Bande eine breite Bande bei 3400 cm^{-1} . Dies zeigt, daß es sich bei den beiden Banden um OH-Deformations- bzw. Valenzschwingungen von molekular adsorbiertem Wasser oder Oberflächenhydroxylgruppen handeln muß. Eine Überlagerung der Bande bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ mit C=C-Schwingungen ist aufgrund der Beobachtungen bei dieser Temperatur nahezu ausgeschlossen. Von 3200 bis 2500 cm^{-1} schließt sich eine sehr breite Schulter an die Bande bei 3400 cm^{-1} an, die auch durch die OH-Schwingungen hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 8.3.1). Im C=O-Valenzschwingungsbereich tritt eine Bande bei 1705 cm^{-1} auf. Da diese Bande gegenüber den Banden der Acrylsäure (Monomer: 1781 und 1765 cm^{-1} , Dimer: 1730 cm^{-1}) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, kann man von einer Adsorption über den Carbonylsauerstoff ausgehen, da in diesem Fall die Doppelbindung geschwächt wird, was eine Verschiebung der entsprechenden C=O-Schwingung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ zur Folge hat. Neben einer Schulter bei 1542 cm^{-1} erkennt man noch Banden bei 1444, 1372

und 1226 cm^{-1} . Die Schulter und die erste Bande lassen sich nach Tab. 8-4 einem Oberflächenacrylat zuordnen. Bei den anderen beiden Banden handelt es sich nach [73] um C-H-Deformationsschwingungen. Das Umschalten auf N_2 / O_2 sorgt für einige Veränderungen. Die C=O-Bande bei 1704 cm^{-1} ist verschwunden. Dies stärkt die oben getroffene Aussage bezüglich der Zuordnung, da es sich hierbei um ein relativ schwach gebundenes Adsorbat handeln sollte, das nach dem Umschalten auf Spülgas sofort wieder desorbiert. Die Bande bei 1226 cm^{-1} ist ebenfalls nicht mehr nachzuweisen, so daß sie derselben Adsorbatspezies zugeordnet werden kann, wie die Bande bei 1704 cm^{-1} . Während die Banden von adsorbiertem Wasser deutlich an Intensität verlieren, bleiben die Banden des Acrylates weitestgehend erhalten. Bei 1518 cm^{-1} wird durch die Intensitätsabnahme der Bande bei 1613 cm^{-1} sogar erst eine Bande sichtbar. Bei 1276 cm^{-1} entsteht ebenfalls eine CH-Deformationsschwingungsbande, die unter Reaktionsgas nur ansatzweise zu erkennen war. Die beiden Banden bei 1442 und 1373 cm^{-1} lassen sich immer noch detektieren. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen treten unter den Reaktionsgasen deutliche Banden negativer Intensität bei 1023 , 990 , und 814 cm^{-1} auf. Unter N_2 / O_2 ist bis auf eine schwache Bande bei 1027 cm^{-1} praktisch keine Bande mehr nachweisbar.

Das Spektrum bei 150 °C zeigt bei 3400 , 3200 bis 2500 und 1612 cm^{-1} ebenfalls OH-Banden, die eine etwas verminderte Intensität aufweisen, aber analog der vorherigen Temperatur zugeordnet werden. Im C=O-Bereich findet sich eine Bande bei 1663 cm^{-1} . Berücksichtigt man die Aussagen zu der C=O-Bande bei der vorherigen Temperatur und die Tatsache, daß bei 200 °C nur noch eine Schulter zu erkennen ist, so kommt man zu dem Schluß, daß durch die steigende Temperatur das Adsorbat fester gebunden und die C=O-Bindung immer weiter geschwächt wird. Bei 1539 und 1517 cm^{-1} lassen sich bei dieser Temperatur antisymmetrische Carboxylatbanden eines Oberflächenacrylates nachweisen. Die Banden bei 1442 , 1372 und 1275 cm^{-1} können analog der zuvor untersuchten Temperatur zugeordnet werden. Die Bande bei 1220 cm^{-1} gehört wieder zu der zweiten Oberflächenspezies. Dies wird durch die Beobachtung gestärkt, daß nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 diese Bande und die Bande bei 1663 cm^{-1} deutlich an Intensität verloren haben. Die Intensität sämtlicher OH-Banden ist ebenfalls deutlich abgesunken. Die restlichen Banden weisen neben minimalen Bandenverschiebungen alle unveränderte Intensitäten auf. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen läßt sich bei 987

und 969 cm^{-1} ein intensiver Doppelpeak negativer Intensität mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ nachweisen. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr zu erkennen.

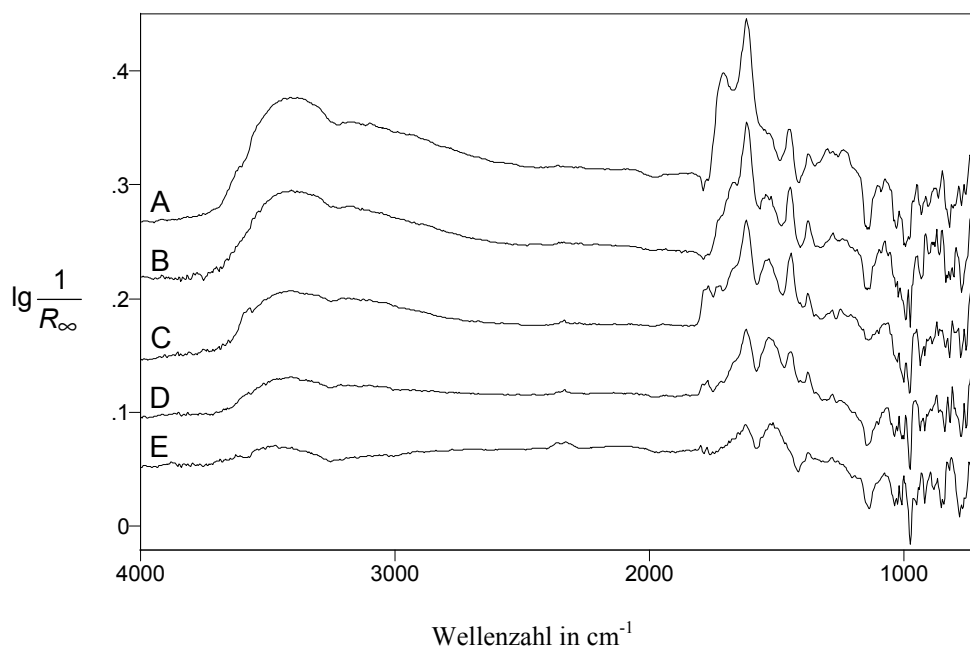


Abb. 8-24 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit 2 % Acrylsäure / 15 % O_2 / 15 % H_2O in N_2 bei verschiedenen Temperaturen und dem Katalysator zu Beginn der jeweiligen Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 100 °C, B: 150 °C, C: 200 °C, D: 250 °C, E: 300 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei 200 °C zeigt sich ein ähnliches Bild wie bisher. Die Banden bei 3573, 1766 und 1719 cm^{-1} werden durch Schwankungen in der Gasphasenzusammensetzung von gasförmiger Acrylsäure hervorgerufen. Die oben beschriebenen OH-Banden weisen erneut eine geringere Intensität auf. Sie liegen bei 3400, 3200 bis 2500 und 1614 cm^{-1} . Im C=O-Schwingungsbereich erkennt man, wie bereits oben angedeutet, nur noch eine Schulter bei 1657 cm^{-1} . Bei 1240 cm^{-1} findet sich eine Bande, die ebenfalls dieser Oberflächenspezies angehören sollte. Acrylatbanden kann man bei 1526, 1440, 1372 und 1277 cm^{-1} nachweisen. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt diesmal ein vollständiges Verschwinden der OH-Banden. Lediglich bei 1608 cm^{-1} bleibt eine relativ breite Bande erhalten. Dies kann zum einen bedeuten, daß bei dieser Temperatur eine Überlagerung von OH-Banden und C=C-Banden in diesem Bereich vorlag; zum anderen kann diese breite Bande aber auch von Coke verursacht werden. Die Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ ist nicht mehr nachweisbar. Die Acrylatbanden haben bei dieser Temperatur erstmals signi-

fikant an Intensität verloren, lassen sich aber bei 1523, 1438, 1375 und 1276 cm^{-1} noch detektieren. Interessant ist hierbei, daß insbesondere die Intensität der Banden bei 1438 und 1375 cm^{-1} relativ zu den anderen Banden zurückgegangen ist. Dies könnte erklären, warum sie bei den In-situ-Versuchen bei 300 °C in der Regel nicht nachweisbar sind. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen läßt sich bei 995 und 973 cm^{-1} ein intensiver Doppelpeak negativer Intensität mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ erkennen. Unter N_2 / O_2 hat er deutlich an Intensität verloren.

Durch die Reaktionsgasaufgabe bei 250 °C kommt es zu einer CO_2 -Entwicklung, die aber wieder auf nahezu Null absinkt. Die Intensitäten der OH-Banden bei 3400 cm^{-1} , bei 3200 bis 2500 cm^{-1} und bei 1615 cm^{-1} sind erneut reduziert. Die Banden bei 1784 und 1769 cm^{-1} werden durch gasförmige Acrylsäure verursacht. Eine Schulter bei 1657 cm^{-1} ist nur noch schwach nachweisbar. Die zugehörige Bande bei 1240 cm^{-1} läßt sich besser erkennen. Die Banden bei 1526, 1440, 1372 und 1276 cm^{-1} zeigen, daß auch bei dieser Temperatur Acrylate auf der Katalysatoroberfläche vorliegen. Im C=O-Valenzschwingungsbereich entstehen durch das Umschalten auf N_2 / O_2 zwei Banden bei 1856 und 1790 cm^{-1} . Da diese Banden bei sehr vielen Versuchen nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 unabhängig von dem Edukt gebildet werden, können sie vermutlich Coke-Ablagerungen zugeordnet werden. Neben einer C=C-Bande bei 1644 cm^{-1} entsteht noch eine Bande bei 1593 cm^{-1} , die von dem gleichen Schwingungstyp hervorgerufen werden sollte. Von den Acrylatbanden ist nur noch die Bande bei 1526 cm^{-1} deutlich zu erkennen, obwohl auch sie einen starken Intensitätsverlust hinnehmen mußte. Von den übrigen Acrylatbanden sind nur noch kaum nachzuweisende Banden übriggeblieben. Wie bereits bei 200 °C angedeutet, ist dies ein weiterer Hinweis, warum sie bei den In-situ-Versuchen bei 300 °C in der Regel nicht detektierbar sind. OH-Banden lassen sich nicht mehr erkennen. Schwache Banden negativer Intensität bei 3250 und 1414 cm^{-1} liefern sogar erste Anzeichen für einen Verlust von Kristallwasser. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen läßt sich neben vielen schwachen Banden negativer Intensität eine intensivere bei 970 cm^{-1} nachweisen. Unter N_2 / O_2 sind sie praktisch alle verschwunden.

Bei 300 °C entsteht zunächst eine größere CO_2 -Menge, die aber innerhalb weniger Minuten auf einen konstanten niedrigeren Wert absinkt. Neben sehr schwachen OH-Banden bei 3450 und 1617 cm^{-1} erkennt man nur noch eine antisymmetrische Carboxylat-

bande bei 1521 cm^{-1} , die nach den oben gemachten Beobachtungen für die Anwesenheit von Oberflächenacrylaten sprechen sollte. Daneben treten schwache CH-Deformationsschwingungsbanden bei 1370 und 1277 cm^{-1} auf. Schwache CO_2 -Banden weisen auf das Vorhandensein von Oberflächenphänomenen hin. Nach dem Umschalten auf N_2 / O_2 zeigen deutlich erkennbare Banden negativer Intensität bei 3250 und 1414 cm^{-1} , daß Kristallwasser verloren geht. Unter Reaktionsgasen waren sie nur ansatzweise vorhanden. Adsorbatbanden lassen sich praktisch keine mehr finden. Lediglich bei 1540 cm^{-1} findet man noch einen Hinweis auf letzte Acrylatspuren auf der Katalysatoroberfläche. Die Bandenlage kann aber nicht richtig ermittelt werden, da sie von der Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} beeinflußt wird. Von 1880 bis zu dieser Bande negativer Intensität erkennt man nur noch ein Bandenagglomerat, in dem einzelne Banden nicht sicher zuzuordnen sind und das daher vermutlich durch Coke-Ablagerungen hervorgerufen wird. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen läßt sich neben vielen schwachen Banden negativer Intensität eine intensivere bei 970 cm^{-1} nachweisen. Unter N_2 / O_2 ist praktisch keine Bande mehr zu sehen.

8.5 Adsorption auf $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ nach Vorreduktion mit H_2

Während der Behandlung mit H_2 beobachtet man bei allen Versuchen einen Anstieg der Basislinie, der die Zuordnung dieses Anstieges zu einer Reduktion des Katalysators untermauert. Eine Ausbildung neuer OH-Banden kann nicht festgestellt werden. Statt dessen bildet sich eine breite Bande negativer Intensität bei 3230 cm^{-1} aus. Zusammen mit der ebenfalls entstehenden Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} deutet dies auf einen Verlust von Kristallwasser durch die Reduktion des Katalysators hin. Auffällig ist außerdem eine intensive Bande negativer Intensität bei 1000 cm^{-1} mit einer deutlichen Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Sie wird durch einen Verlust von terminalen Metall-Sauerstoff-Gruppen hervorgerufen. Da keine neuen OH-Banden entstehen, müssen die Sauerstoffatome dabei mit dem H_2 Wasser bilden, das mit dem Gasstrom abtransportiert wird. Von 2000 bis 1600 cm^{-1} erkennt man breite Banden negativer Intensität, bei denen es sich vermutlich um Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungen handelt. Sie sind ein weiteres Indiz für die Reduktion des Katalysators, da sie sich bei der Sauerstoffzufuhr am Ende der Messung wieder zurückbilden. Die nach der Behandlung mit H_2 erfolgende Spülung mit N_2 führt zu einem weiteren Anstieg der Basislinie. Die Banden negativer Intensität werden intensiver. Dies zeigt, daß der Katalysator auch unter N_2 weiter reduziert wird und Kristallwasser verliert. Während der Aufnahme der einzelnen organischen Sondenmoleküle bei der erniedrigten Temperatur kann man in keinem Fall eine CO_2 -Entwicklung beobachten, so daß die Moleküle lediglich adsorbieren und eventuell eine Aktivierung erfahren. Eine Umsetzung zu den Totaloxidaionsprodukten ist ausgeschlossen.

8.5.1 Methacrolein bei $150\text{ }^\circ\text{C}$

Bei der Aufnahme von Methacrolein beobachtet man, genau wie bei dem Versuch mit Acrolein, daß zunächst eine Bande bei 1633 cm^{-1} sichtbar wird, kurz bevor das Methacrolein durchbricht. Da im OH-Valenzschwingungsbereich keine Banden entstehen, sollte es sich hierbei nicht um eine OH-Deformationsschwingungsbande handeln, sondern um eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsbande.

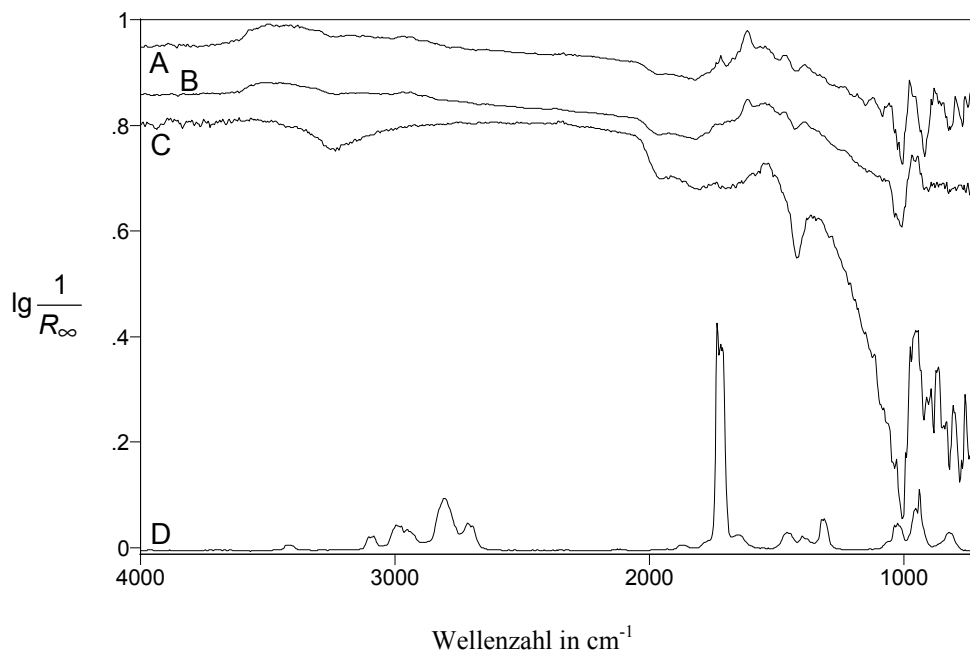


Abb. 8-25 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 5 % Methacrolein in N_2 bei 150 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 150 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmiges Methacrolein über KBr bei 150 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Unter Methacrolein lassen sich folgende Banden nachweisen: Im OH-Valenzschwingungsbereich ist eine breite Bande bei 3440 cm^{-1} entstanden. Zusammen mit der Bande bei 1611 cm^{-1} , die sich zumindest zum Teil zu OH-Deformationsschwingungen zuordnen läßt, zeigt dies die Entstehung von Oberflächenhydroxylgruppen durch die Adsorption an. Die letzte Bande sollte aber auch zum Teil durch C=C-Schwingungen von Adsorbaten verursacht werden, da bei der Methacroleinaufgabe in diesem Bereich auch schon eine Bande entstanden ist, die nicht OH-Gruppen zugeordnet wird. An der breiten OH-Bande im Valenzschwingungsbereich findet sich noch eine Schulter von 3250 bis 2750 cm^{-1} . Auf dieser Schulter lassen sich drei Banden bei 2964 , 2943 und 2879 cm^{-1} erkennen, die C-H-Schwingungen der Adsorbate angehören sollten. Neben der bereits erwähnten Bande beobachtet man in dem „typischen Adsorbatbereich“ noch weitere Peaks. Zwei Banden bei 1732 und 1717 cm^{-1} werden durch Schwankungen der Gasphasenzusammensetzung hervorgerufen und gehören zu C=O-Schwingungen des gasförmigen Methacroleins. Zwei Schultern bei 1667 und 1637 cm^{-1} könnten einer C=O- und einer C=C-Schwingung einer Adsorbatform zugeordnet werden, bei der der Angriff

am Carbonylsauerstoffatom erfolgt, was analog Tab. 3-1 einer koordinativ gebundenen Oberflächenspezies des Methacroleins entspricht. Die erste Bande kann nach [72] auf einem CoMoO_4 / MoO_3 -Katalysator zwischen 1690 und 1650 cm^{-1} gefunden werden. Im Bereich der Oberflächenacrylatbanden erkennt man einen Dreifachpeak bei 1559 , 1542 und 1526 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich entsprechend der Tab. 3-2 um antisymmetrische Carboxylatschwingungen eines Methacrylates. Die entsprechende symmetrische Schwingung kann bei 1385 cm^{-1} nachgewiesen werden. Sie wird nach [72] durch eine Überlagerung mit einer Deformationsschwingung der Methylgruppe hervorgerufen. Eine Bande bei 1457 cm^{-1} gehört nach [72] zu einer antisymmetrischen Schwingung der CH_3 -Gruppe, die z. B. bei der Adsorption von Methacrolein auf CoMoO_4 / MoO_3 bei 1460 cm^{-1} angesiedelt ist. Dies ist ein Hinweis, daß die Methylgruppe bei der Adsorption nicht angegriffen wird. Außerdem läßt sich noch eine Bande bei 1226 cm^{-1} finden, die vermutlich von einer C-H-Deformationsschwingung verursacht wird und ebenfalls von einem Oberflächenmethacrylat stammen sollte. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich haben sich bei 1030 , 1019 , 1001 , 911 und 815 cm^{-1} Banden negativer Intensität gebildet.

Nach dem Umschalten auf N_2 bleiben die Adsorbatbanden im wesentlichen erhalten. Verschwunden sind lediglich die beiden Schultern bei 1667 und 1637 cm^{-1} , was deren Zuordnung zu einer relativ locker gebundenen Oberflächenspezies unterstreicht. Die OH-Banden bei 3470 und 1610 cm^{-1} haben an Intensität verloren. Im C-H-Schwingungsbereich liegen die Banden jetzt bei 2967 , 2938 und 2882 cm^{-1} . Der Dreifachpeak des Methacrylates ist unverändert vorhanden, die anderen Banden sind nur minimal nach 1460 , 1387 und 1228 cm^{-1} verschoben. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich sind die Banden negativer Intensität bei 911 und 815 cm^{-1} verschwunden. Die anderen Banden lassen sich mit leicht verminderten Intensitäten noch nachweisen.

Daß die Bande bei 1610 cm^{-1} größtenteils von adsorbiertem Wasser hervorgerufen wird, zeigt sich, wenn man den Katalysator stufenweise auf 300 °C erhitzt. Die Intensitätsabnahme dieser Bande erfolgt zeitgleich mit dem Verschwinden der Bande bei 3470 cm^{-1} . Während diese OH-Valenzschwingungsbande aber bei 250 °C nicht mehr nachweisbar ist, bleibt bei 1595 cm^{-1} noch eine Schulter erhalten, die bestärkt, daß in diesem Bereich eine Überlagerung von OH-Banden und C=C-Doppelbindungsbanden vorliegt. Die Banden im C-H-Schwingungsbereich und die Bande bei 1387 cm^{-1} verlieren mit stei-

gender Temperatur an Intensität und lassen sich bei 300 °C nicht mehr erkennen. Dies macht deutlich, daß mit steigender Temperatur die symmetrische Carboxylatschwingung nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die anderen Adsorbatbanden, der Dreifachpeak und die Bande bei 1460 cm⁻¹ zeigen ein analoges Verhalten. Sie verlieren mit steigender Temperatur an Intensität, sind aber auch bei 300 °C noch zu erkennen. Ein Verlust von Kristallwasser manifestiert sich durch Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm⁻¹. Ein Anstieg der Basislinie weist wieder auf eine Reduktion hin, die während den ersten 50 °C schwächer ausgeprägt ist als bei den nachfolgenden Aufheisschritten. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bildet sich, insbesondere zwischen 250 und 300 °C, eine intensive Bande negativer Intensität bei 1001 cm⁻¹ mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ aus. Beim Umschalten auf N₂ / O₂ ist eine kurze heftige CO₂-Entwicklung zu beobachten. Außerdem sinkt die Basislinie ab. Dies zeigt, daß der Katalysator reoxidiert wird und die noch verbliebenen Adsorbate verbrannt werden. Wie bereits eingangs des Kapitels erwähnt, bilden sich die breiten Metall-Oberton-Banden negativer Intensität bei ca. 1956, 1804 und 1676 cm⁻¹ zurück. Die Banden negativer Intensität im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich lassen sich nicht mehr nachweisen.

8.5.2 Acrolein bei 150 °C

Genau wie bei dem Versuch mit Methacrolein entsteht bei der Acroleinaufgabe zunächst eine Bande bei 1650 cm⁻¹, kurz bevor das Acrolein durchbricht. Da im OH-Valenzschwingungsbereich keine Banden entstehen, sollte es sich hierbei nicht um eine OH-Deformationsschwingungsbande handeln, sondern um eine C=C-Doppelbindungsbande. Banden gasförmiger Acrylsäure lassen sich ebensowenig wie CO₂-Banden beobachten, so daß das Acrolein lediglich auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren sollte. Eventuell erfolgt eine Aktivierung des Acroleins. Im Bereich der OH-Valenzschwingungen finden sich zwei breite Banden mit Maxima bei 3500 und 3400 cm⁻¹, die Oberflächenhydroxylgruppen zuzuordnen sind. Im Bereich der OH-Deformationsschwingungen läßt sich eine intensive Bande bei 1612 cm⁻¹ nachweisen, die ebenfalls auf ausgebildete OH-Oberflächengruppen hindeutet. Vermutlich kommt diese Bande durch eine Überlagerung der OH-Deformations- und C=C-Doppelbindungsschwingung zustande. Ein Teil des Acroleins muß also bei der Adsorption eine H-Abstraktion erfahren. Im C=O-Valenzschwingungsbereich lassen sich während der Behandlung mit

Acrolein Banden bei 1732 und 1716 cm^{-1} erkennen. Diese liegen nahezu exakt bei den Werten der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen des gasförmigen Acroleins (1731 und 1712 cm^{-1}), so daß ihr Auftreten vermutlich auf Konzentrationsschwankungen in der Gasphase zurückzuführen ist. Diese Erklärung ist zwar naheliegend, wie die Auswertung des Spektrums während der nachfolgenden N_2 -Spülung jedoch ergibt (vgl. unten), liegen hier auch Adsorbatbanden. Neben zwei schwachen Banden bei 1666 und 1650 cm^{-1} und der bereits beschriebenen Bande bei 1612 cm^{-1} fallen besonders eine Bande bei 1541 cm^{-1} und ein Doppelpeak bei 1454 und 1445 cm^{-1} auf. Die ersten beiden Banden werden von einer $\text{C}=\text{O}$ - und einer $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung eines über den Sauerstoff der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung adsorbierten Acroleins hervorgerufen, da durch die Adsorption diese Bindung geschwächt wird, was zu einer Verschiebung der Bande gegenüber der Gasphase nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ führt. Nach [73] können sie am ehesten koordinativ an Metallatome gebundenem Acrolein zugeordnet werden. Die anderen Banden bei niedrigerer $\tilde{\nu}$ lassen sich nach Tab. 8-4 einem Oberflächenacrylat zuordnen. Bei 1399 und 1372 cm^{-1} erkennt man zwei weitere Banden, die nach [73] zu C-H -Deformationsschwingungen gehören.

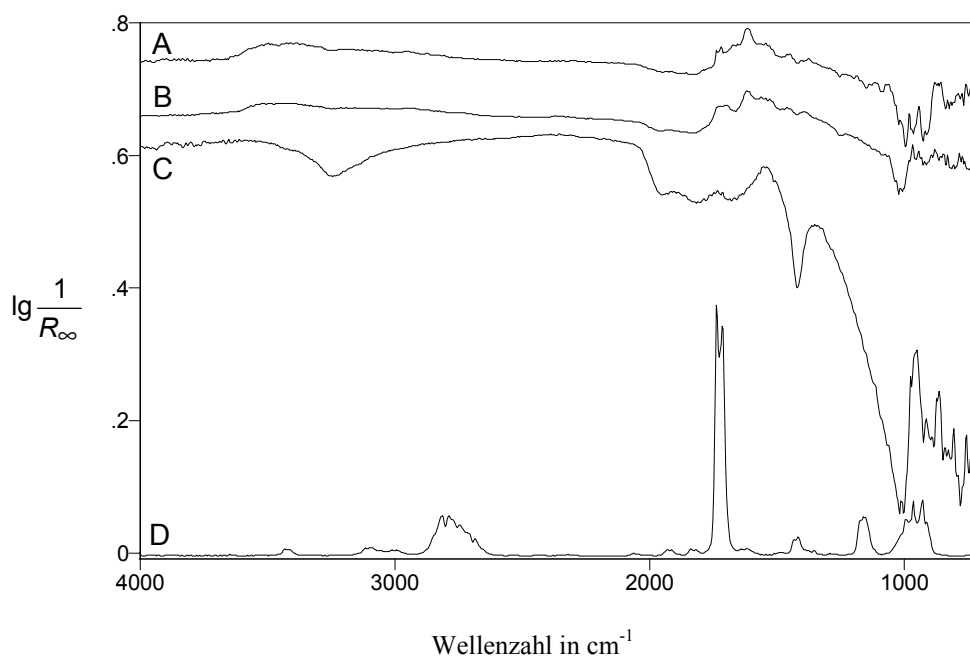


Abb. 8-26 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 5 % Acrolein in N_2 bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$, C: N_2 -Spülung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, D: gasförmiges Acrolein über KBr bei $150\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich zeigen sich Banden negativer Intensität bei 1014, 989, 957, 919 und 906 cm^{-1} , die auf eine Beteiligung von Metall-Sauerstoff-Gruppen an der Reaktion schließen lassen. Eine Zuordnung der Banden zu bestimmten Schwingungen ist nicht möglich. An den OH-Valenzschwingungsbanden schließt sich eine breite Schulter im Bereich von 3250 bis 2750 cm^{-1} an.

Nach dem Umschalten auf N_2 bleiben die Adsorbate im wesentlichen erhalten. Einige Banden sind jedoch leicht verändert. Die OH-Valenzschwingungsbanden haben etwas an Intensität verloren, sind aber immer noch deutlich nachweisbar. Auch die Intensität der Bande bei 1612 cm^{-1} ist etwas geringer, so daß sie zumindest teilweise durch Deformationsschwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen wird. Die Schulter an den OH-Valenzschwingungsbanden ist ebenfalls noch vorhanden. Auf dieser Schulter lassen sich C-H-Banden bei 2957, 2872 und 2837 cm^{-1} erkennen. Zwei Banden bei 1716 und 1697 cm^{-1} werden von C=O-Schwingungen hervorgerufen. Sie liegen nur wenig neben den C=O-Banden von gasförmigem Acrolein, so daß man hier von einem Adsorbat ausgehen kann, bei dem die C=O-Bindung nur minimal geschwächt wird. Die erste Bande sollte nach [73] carbonylisch und die zweite Bande über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein zugeordnet werden. Für die Ausbildung des carbonylisch gebundenen Adsorbates ist eine H-Abstraktion nötig, die zu der oben beschriebenen Ausbildung von Hydroxylgruppen paßt. Die beiden Banden, die unter Acrolein bei noch niedrigeren $\tilde{\nu}$ vorhanden waren, lassen sich nicht mehr nachweisen. Dies bestätigt die oben getroffene Zuordnung. Es handelt sich also um ein Adsorbat, das nur locker gebunden ist und unter N_2 sofort wieder desorbiert. Dies ist vermutlich die erste Zwischenstufe bei der Umsetzung des Acroleins. Neben der Carboxylatbande bei 1541 cm^{-1} zeigen sich zwei weitere Banden bei 1558 und 1525 cm^{-1} . Sie waren auch unter Acrolein in abgeschwächter Form vorhanden und werden vermutlich ebenfalls von dem Carboxylat hervorgerufen. Von dem Doppelpeak ist nur noch eine Bande bei 1454 cm^{-1} übriggeblieben, die eine Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ aufweist. Ansonsten kann man nur noch eine Bande bei 1387 cm^{-1} nachweisen. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich ist nur noch die intensive Bande negativer Intensität bei 1014 cm^{-1} zusammen mit einer Bande bei 1004 cm^{-1} vorhanden. Die anderen Banden negativer Intensität, die unter Acrolein vorlagen, sind nicht mehr zu erkennen und wurden daher vermutlich durch die oben beschriebene leicht desorbierbare Adsorbatspezies verursacht.

Beim stufenweisen Aufheizen auf 300 °C können Veränderungen beobachtet werden. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten der Banden im OH-Valenzschwingungsbereich ab. Sie verschwinden zwischen 200 und 250 °C vollständig. Da die Bande bei 1612 cm⁻¹ ein völlig analoges Verhalten zeigt, sollte sie durch Deformationsschwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen werden. Die C-H-Banden zeigen aber ebenfalls das gleiche Verhalten, so daß man davon ausgehen muß, daß sie zu einer Oberflächenspezies gehören, die relativ schwach gebunden ist. Dies relativiert wieder die Aussage bezüglich der Bande bei 1612 cm⁻¹, da sie natürlich auch, zumindest teilweise, einer solchen Spezies zugeordnet werden könnte. Die C=O-Banden erfahren ebenfalls eine Veränderung. Mit steigender Temperatur verlieren sie an Intensität und verschmelzen zu einer einzigen Bande bei 1713 cm⁻¹. Im Bereich der Acrylatbanden bilden sich mit steigender Temperatur Banden bei 1520 und 1373 cm⁻¹ aus. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich werden die beiden Banden negativer Intensität intensiver und verschieben sich leicht nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ (1011 und 998 cm⁻¹). Die Basislinie steigt an; der Verlust von Kristallwasser schreitet voran. Der Katalysator wird also weiter reduziert. Genau wie bei dem Versuch mit Methacrolein steigt die Basislinie bei der ersten Temperaturerhöhung nur schwach und bei den beiden darauffolgenden deutlich stärker an. Schaltet man anschließend auf 20 % (L L⁻¹) O₂ in N₂, so tritt eine CO₂-Entwicklung auf. Die Adsorbate werden totaloxidiert. Gleichzeitig beginnt eine Reoxidation des Katalysators, erkennbar an einem Absinken der Basislinie und dem Verlust der Banden negativer Intensität im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich. Im Adsorbatbereich entstehen schwache Banden bei 1793 und 1600 cm⁻¹, die durch geringe Coke-Ablagerungen hervorgerufen werden.

8.5.3 Methacrylsäure bei 200 °C

Unter Methacrylsäure erkennt man zwei sehr intensive Banden bei 1507 und 1418 cm⁻¹. Für die Zuordnung der Bande bei 1507 cm⁻¹, die noch eine Schulter bei 1475 cm⁻¹ aufweist, kommt eine antisymmetrische Valenzschwingung von Oberflächen-Carboxylaten der Methacrylsäure in Betracht, die zwar nach [72] bei 20 °C bei 1570 cm⁻¹ liegen sollte; die Autoren beobachten aber eine Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ durch eine Temperaturerhöhung. Der symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe, die nach [72] bei 1380 cm⁻¹ zu finden ist, wird die zweite Bande bei 1418 cm⁻¹ zugeordnet.

Man kann also davon ausgehen, daß hier ein Oberflächenmethacrylat gebildet wurde. Die Schulter bei 1475 cm^{-1} (antisymmetrische CH_3 -Schwingung; nach [72] bei 1470 bis 1460 cm^{-1}) zeigt, daß die Methylgruppe bei der Adsorption unbeeinflusst bleibt. Die Bande bei 1633 cm^{-1} , die auf eine intakte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung hindeutet, fällt bei diesem Versuch deutlich schwächer aus als bei dem Versuch mit Acrylsäure. Dies könnte bedeuten, daß bei der Methacrylsäure die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung leichter angegriffen werden kann. Neben einer intensiven Bande bei 1243 cm^{-1} , die auch bei [72] auftritt, erkennt man noch eine schwache Bande bei 1310 cm^{-1} , die zumindest bei der Methacroleinadsorption nach [72] gefunden wird. Beide sollten ebenfalls von dem Oberflächenmethacrylat hervorgerufen werden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich kann man zwei recht intensive Banden negativer Intensität bei 950 und 765 cm^{-1} beobachten. Nach dem Umstellen auf N_2 lassen sich alle beschriebenen Banden, bis auf die Metall-Sauerstoff-Banden negativer Intensität, noch nachweisen. Lediglich die Bandenintensität hat etwas abgenommen.

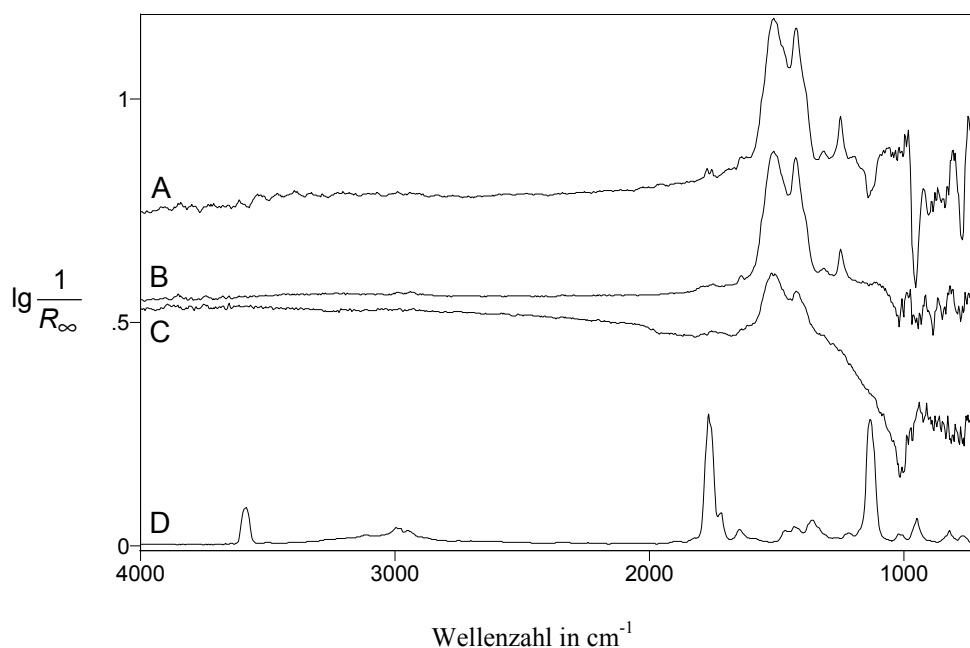


Abb. 8-27 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 2 % Methacrylsäure in N_2 bei $200\text{ }^\circ\text{C}$, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei $200\text{ }^\circ\text{C}$, C: N_2 -Spülung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, D: gasförmige Methacrylsäure über KBr bei $200\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Erhitzt man den Katalysator auf 300 °C, so erkennt man nur noch die beiden intensiven Carboxylatbanden in etwas abgeschwächter Form, wobei die Bande der symmetrischen Schwingung relativ zu der antisymmetrischen Schwingung stärker an Intensität verloren hat, was eventuell das Fehlen dieser Bande bei den In-situ-Versuchen erklären könnte. Alle übrigen Banden, die bei 200 °C nachgewiesen wurden, sind bei 300 °C verschwunden. Im Gegensatz zu der Messung mit Acrylsäure bleibt hier aber die symmetrische Methacrylatbande erhalten. Man kann daher postulieren, daß das Methacrylat fester an die Oberfläche gebunden ist als das Acrylat. Dadurch wird die Folgeoxidation der Methacrylsäure gegenüber der Acrylsäure begünstigt. Dies steht in Einklang mit Differentialkreislaufreaktormessungen [8], wo für die Oxidation der Methacrylsäure eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als für die Acrylsäure gefunden und eine stärkere Adsorption der Methacrylsäure postuliert wird. Auch Sorptionsuntersuchungen [102] liefern bezüglich der Adsorptionsstärke das gleiche Ergebnis. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich entsteht wieder eine intensive Bande negativer Intensität mit einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Die Basislinie erfährt einen Anstieg, der allerdings schwächer ausgeprägt ist als in den Versuchen mit Acrolein, Methacrolein und Acrylsäure. Das Kristallwasser geht nicht weiter verloren. Das Umschalten auf 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 bewirkt eine sofortige heftige CO_2 -Produktion, verbunden mit einem Abfall der Basislinie. Der Katalysator wird also reoxidiert, die Adsorbate totaloxidiert. Es entsteht eine Bande bei 1792 cm^{-1} , die zusammen mit der breiten Bande bei 1600 cm^{-1} von Coke hervorgerufen wird. Eine breite Bande negativer Intensität bei 3240 und eine Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1} deuten auf einen Kristallwasserverlust durch die Reoxidation oder die Totaloxidation hin. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich treten keine Banden negativer Intensität mehr auf.

8.5.4 Acrylsäure bei 200 °C

Unter Acrylsäure zeigen sich einige Banden, die sich einem Oberflächenacrylat zuordnen lassen. Am intensivsten sind dabei die Banden bei 1509 und 1445 cm^{-1} , die nach Tab. 8-4 von einer antisymmetrischen und einer symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe hervorgerufen werden. Zusätzlich findet sich noch eine Bande bei 1635 cm^{-1} , der aufgrund der fehlenden OH-Bande im Valenzschwingungsbereich nicht eine OH-Deformationsschwingung, sondern eine $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung zugeordnet werden

kann [73], [82], [84]. Dies zeigt, daß die C=C-Doppelbindung bei der Adsorption intakt bleibt, was interessant ist, da diese Bande bei der Adsorption von Methacrylsäure deutlich geringere Intensität besitzt. Des weiteren lassen sich zwei Banden bei 1372 und 1276 cm^{-1} nachweisen, die von C-H-Deformationsschwingungen des Oberflächenacrylates hervorgerufen werden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich bildet sich neben einigen schwächeren Banden negativer Intensität eine Bande negativer Intensität bei 968 cm^{-1} aus. Die nachfolgende Spülung mit N_2 bewirkt, wie auch bei dem Versuch mit Methacrylsäure, nur eine geringe Abnahme der Bandenintensität der Adsorbate. Die Banden erfahren teilweise minimale Verschiebungen und finden sich nun im einzelnen bei 1635, 1504, 1441, 1374 und 1276 cm^{-1} . Bei 992 cm^{-1} erkennt man die einzige schwache Bande negativer Intensität, die im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich übriggeblieben ist.

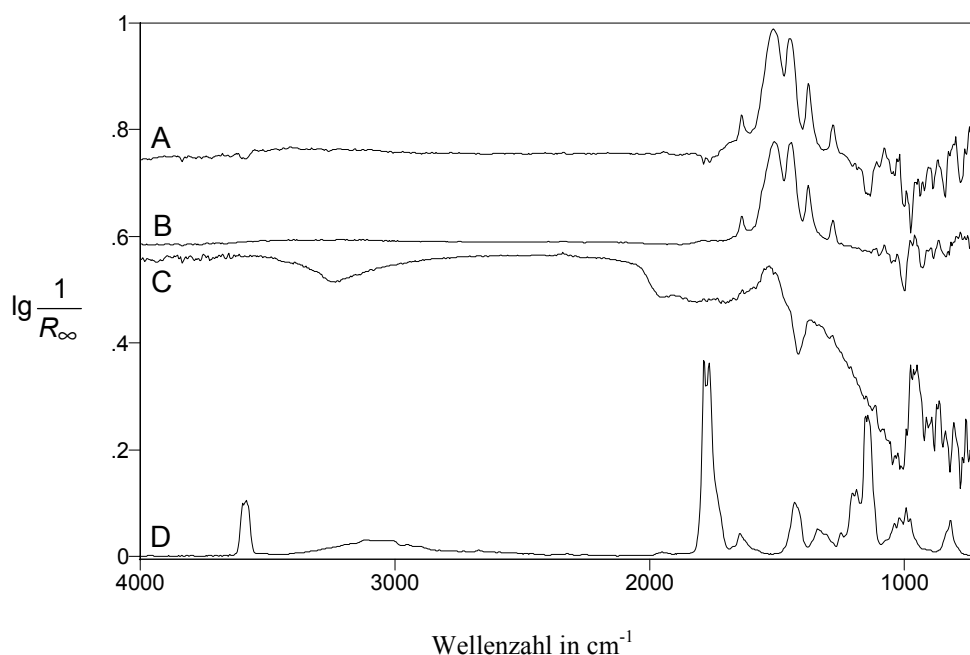


Abb. 8-28 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 2 % Acrylsäure in N_2 bei 200 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 200 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmige Acrylsäure über KBr bei 200 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Die Erhöhung der Temperatur auf 250 °C hat eine weitere, etwas stärkere Abnahme der Bandenintensitäten zur Folge. Deutliche Unterschiede zu dem Spektrum bei 200 °C

ergeben sich aber erst bei 300 °C. Neben einer intensiveren Abnahme der Bandenintensitäten, die im Falle der C=C-Bande fast zu deren Verschwinden führt, haben sich bei den beiden C=O-Banden des Oberflächencarboxylates die relativen Intensitätsverhältnisse verändert. Die Bande der symmetrischen Valenzschwingung bei 1442 cm⁻¹ weist einen größeren Intensitätsverlust auf als die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung. Dies könnte auf ein Einfrieren dieses Schwingungstyps bei höheren Temperaturen hindeuten. Außerdem ist dies eine mögliche Erklärung, warum bei den In-situ-Versuchen diese Schwingung nicht nachgewiesen werden kann. Wahrscheinlich werden diese schwachen Banden bei 300 °C aber von keinen definierten Strukturen auf der Oberfläche hervorgerufen, sondern von Coke-Ablagerungen. Während der Temperaturerhöhung entsteht auch wieder eine Doppelbande negativer Intensität bei 1011 und 1000 cm⁻¹. Der Anstieg der Basislinie, der auf eine Reduktion des Katalysators hinweist, ist bei dem zweiten 50 ° Schritt etwas stärker als bei dem ersten. Beim Umschalten auf N₂ / O₂ werden die Adsorbate sofort abgebrannt, was man in einer kurzfristigen heftigen CO₂-Entwicklung sieht. Gleichzeitig erfolgt eine Reoxidation des Katalysators, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Es lassen sich keine Adsorbatbanden mehr finden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich können keine Banden mehr nachgewiesen werden. Lediglich die Banden negativer Intensität im Kristallwasserbereich sind immer noch vorhanden.

8.5.5 Essigsäure bei 200 °C

Bei 1526 und 1446 cm⁻¹ zeigen sich unter Essigsäure zwei sehr intensive Banden, die Oberflächencarboxylaten der Essigsäure zugeordnet werden können. Sie sind gegenüber den entsprechenden Adsorbatbanden der Methacrylsäure (1507 und 1418 cm⁻¹) deutlich nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben. Daß dieser Effekt auch bei den Gasphasen-C=O-Banden der beiden Säuren zu beobachten ist, spricht für eine solche Zuordnung (Gasphasen-C=O-Banden von Essigsäure: 1799 und 1778 cm⁻¹, von Methacrylsäure: 1764 cm⁻¹). Bei der Bande bei 1526 cm⁻¹ handelt es sich um eine antisymmetrische Valenzschwingung, die auch mit der in der Tab. 3-1 aufgeführten Schwingung eines „Carbonatocarboxylates“ übereinstimmt. Die Bande bei 1446 cm⁻¹ sollte einer symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe zugeordnet werden. Darüber hinaus läßt sich noch eine schwächere Bande bei 1350 cm⁻¹ nachweisen, die auch von dem Adsorbat hervorgeru-

fen wird. Nach Tab. 3-1 stellt sie die symmetrische Schwingung des „Carbonatocarbonylates“ dar. Die Bandenlagen stimmen relativ gut mit den in der Literatur [20] beschriebenen überein, wo ein an die Oberfläche eines TiO_2 -geträgerten V_2O_5 -Katalysators gebundenes Acetat zwei Banden bei 1550 und 1445 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 1380 cm^{-1} besitzt. In dem vorliegenden Versuch kann man bei ca. 1630 cm^{-1} , im Gegensatz zu dem Versuch mit Acryl- bzw. Methacrylsäure, keine Bande nachweisen, was die Zuordnung dieser Bande zu einer $\text{C}=\text{C}$ -Bindung untermauert. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich bilden sich bei 995 cm^{-1} eine intensivere und bei 913 cm^{-1} eine schwächere Bande negativer Intensität aus. Nach dem Umstellen auf N_2 lassen sich, bis auf die Banden im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich, die beschriebenen Banden alle noch nachweisen. Lediglich die Bandenintensität hat etwas abgenommen.

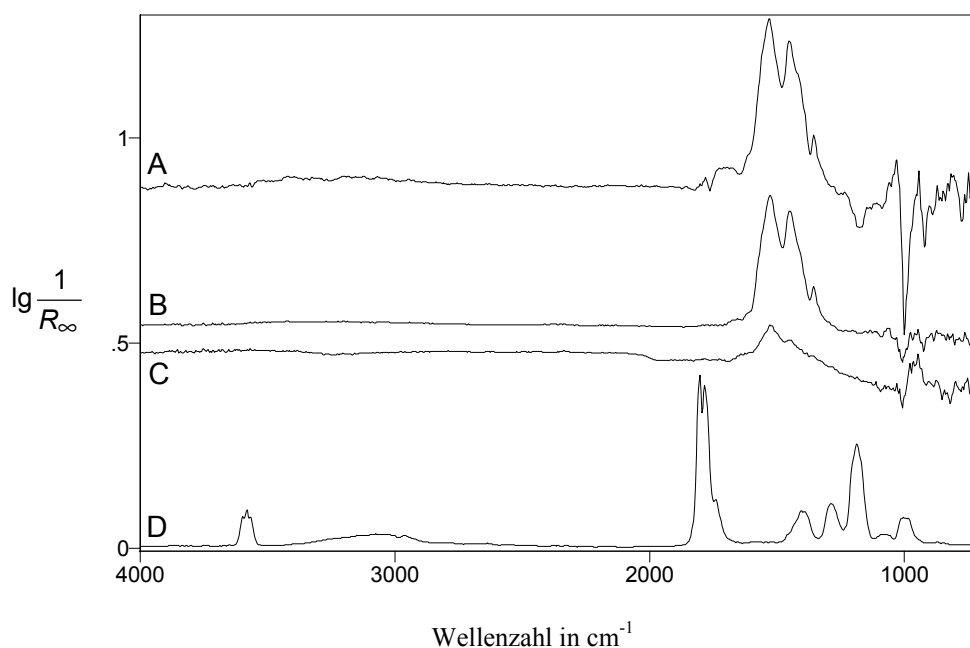


Abb. 8-29 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 2 % Essigsäure in N_2 bei 200 °C , B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 200 °C , C: N_2 -Spülung bei 300 °C , D: gasförmige Essigsäure über KBr bei 200 °C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Erhitzt man den Katalysator mit den Adsorbaten auf 250 °C , so verlieren die Banden lediglich etwas an Intensität. Bei 300 °C ist die Bandenintensität deutlich verringert. Die Bande der antisymmetrischen Schwingung des Oberflächencarboxylates ist dabei am

intensivsten ausgebildet. Die Bande der symmetrischen Schwingung hat relativ zu der antisymmetrischen Schwingung stärker an Intensität verloren, die dritte Bande ist nur noch ansatzweise vorhanden. Diese Beobachtung bezüglich der Intensitätsabnahme der Carboxylatbanden stimmt wieder sehr gut mit den Beobachtungen bei Acrylsäure und Methacrylsäure überein, was diese Zuordnung untermauert. Die Basislinie erfährt beim Hochheizen einen kontinuierlichen Anstieg, der allerdings nur schwach ausgeprägt ist.

Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich bilden sich Banden negativer Intensität bei 1004, 845 und 815 cm^{-1} . Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt eine sofortige heftige CO_2 -Produktion, verbunden mit einem Abfall der Basislinie. Der Katalysator wird reoxidiert, die Adsorbate totaloxidiert. Bei 3240 und 1414 cm^{-1} weisen Banden negativer Intensität auf einen Verlust von Kristallwasser hin. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich liegen jetzt bei 978, 960 und 876 cm^{-1} Banden negativer Intensität vor.

8.5.6 Aceton bei 150 °C

Das adsorbierte Aceton zeigt eine intensive C=O-Bande bei 1679 cm^{-1} . Sie ist gegenüber der C=O-Bande des gasförmigen Acetons (1740 cm^{-1}) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben, was für eine Adsorption über das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe spricht, da dabei eine Schwächung der C=O-Bindung erfolgt, die in einer Verschiebung der entsprechenden Schwingung resultiert. Die gleiche Erklärung wird in der Literatur [20] verwendet. Hier entsteht bei der Chemisorption von Aceton an einem TiO_2 -getragenen V_2O_5 -Katalysator eine Bande bei 1680 cm^{-1} . Unabhängig von dem Sondenmolekül erfolgt also der erste Schritt der Adsorption auf $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ zunächst über den carbonylischen Sauerstoff. Es entsteht eine koordinativ gebundene Oberflächenspezies. Neben der soeben beschriebenen Bande erkennt man weitere bei 1560, 1512, 1368 und 1245 cm^{-1} . Sie stimmen nicht mit den Banden überein, die von der Essigsäure bei der Adsorption erzeugt werden. Eine Übereinstimmung läßt sich noch am ehesten mit den Banden zeigen, die bei den In-situ-Untersuchungen am gleichen Katalysator mit Essigsäure (vgl. Kapitel 8.2.5) oder Aceton (vgl. Kapitel 8.2.6) auftreten. Es könnte sich daher um ein Oberflächenacetat handeln. Banden bei 1565, 1420 und 1365 cm^{-1} gehören nach [20] zu chemisorbiertem Aceton. Auch hier finden sich Gemeinsamkeiten, so daß sich die Banden auch einer solchen Spezies zuordnen lassen. Im Metall-Sauerstoff-

Schwingungsbereich tritt keine deutliche Bande auf. Das Aceton ist also nicht in der Lage, den Katalysator unter diesen Bedingungen weiter zu reduzieren. Nach dem Umstellen auf N_2 bleibt von der $C=O$ -Bande nur noch eine schwache Bande bei 1670 cm^{-1} übrig. Dies zeigt, daß es sich bei diesem Adsorbat, bei dem die Bindung an den Katalysator über die Carbonylgruppe erfolgt, um eine relativ locker gebundene Form handeln muß. Die restlichen Banden bleiben im wesentlichen erhalten. Da sie teilweise an Intensität verlieren, werden sie zum Teil von dieser Adsorbatform mit verursacht, die unter N_2 wieder desorbiert. Die Banden liegen unter N_2 bei 1559 , 1510 , 1376 und 1246 cm^{-1} .

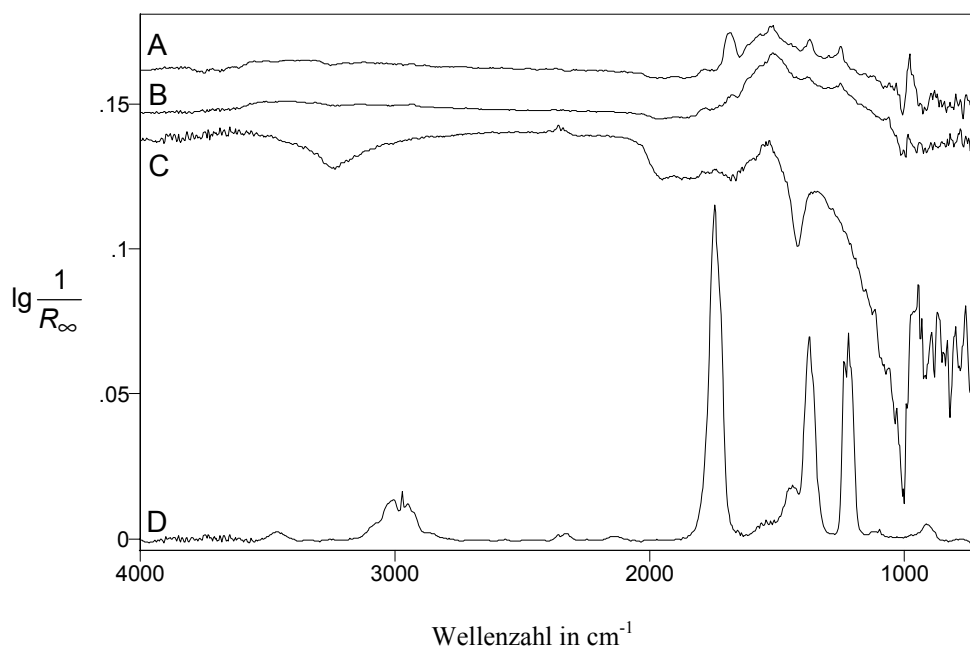


Abb. 8-30 Differenzspektren zwischen $Mo_9V_3W_{1.2}O_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 2 % Aceton in N_2 bei 150 °C , B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 150 °C , C: N_2 -Spülung bei 300 °C , D: gasförmiges Aceton über KBr bei 150 °C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Das Erhitzen auf 300 °C führt insgesamt zu einer Intensitätsabnahme der Banden. Während die Bande bei 1510 cm^{-1} bei allen Temperaturen erhalten bleibt, ist die $C=O$ -Bande bei 1670 cm^{-1} ab 200 °C nicht mehr nachweisbar. Die restlichen Banden lassen sich ebenfalls ab 200 °C kaum mehr detektieren. Neben einem Anstieg der Basislinie erkennt man auch wieder die Ausbildung einer Bande negativer Intensität bei 1000 cm^{-1} mit einer starken Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Außerdem verliert der Katalysator Kristall-

wasser, erkennbar an den Banden negativer Intensität bei 3240 und 1414 cm^{-1} . Die Basislinie steigt bei den ersten 50 °C gar nicht an, die Erhöhung von 200 auf 250 °C bringt dann den größten und die nachfolgende Erhöhung auf 300 °C einen etwas geringeren Anstieg der Basislinie. Durch das Umschalten auf N_2 / O_2 entsteht eine sofortige heftige CO_2 -Entwicklung, verbunden mit einem Abfall der Basislinie. Der Katalysator erfährt eine Reoxidation, die Adsorbate werden totaloxidiert. Adsorbatbanden kann man keine mehr erkennen. Lediglich die Kristallwasserbanden negativer Intensität bleiben erhalten. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich ist die intensive Bande negativer Intensität nicht mehr nachweisbar.

8.5.7 Isobutyraldehyd bei 150 °C

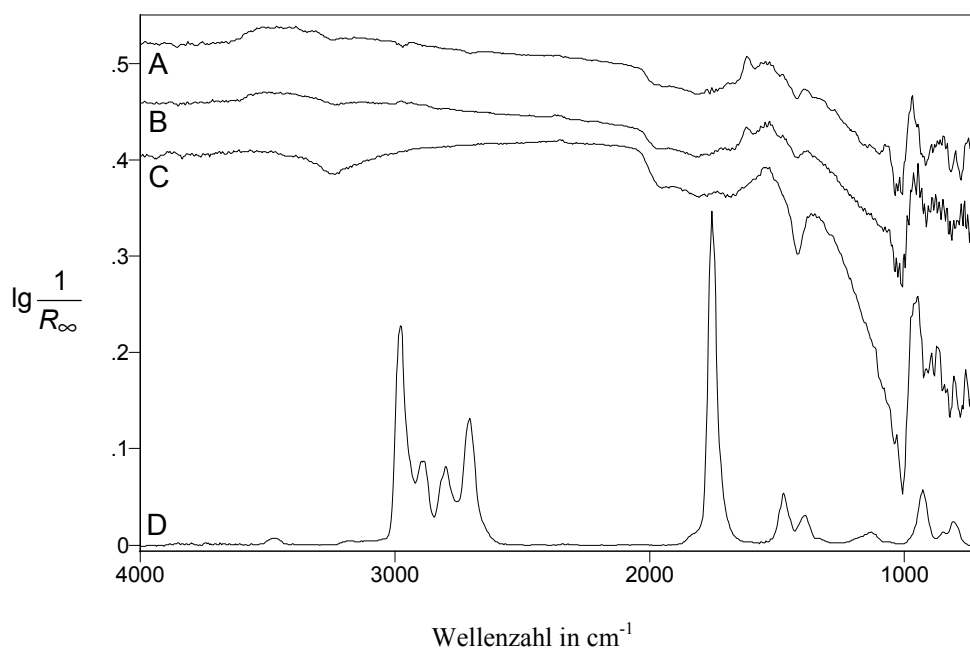


Abb. 8-31 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 5% Isobutyraldehyd in N_2 bei 150 °C , B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 150 °C , C: N_2 -Spülung bei 300 °C , D: gasförmiger Isobutyraldehyd über KBr bei 150 °C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Das IR-Spektrum unter Isobutyraldehyd zeigt eine breite Bande im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3450 cm^{-1} und eine zugehörige Bande im OH-Deformationsschwin-

gungsbereich bei 1612 cm^{-1} . Bei der letztgenannten Bande ist eine Abgrenzung von eventuellen C=C-Banden notwendig. Sie gelingt, da beide oben erwähnten Banden parallel bei der weiter unten beschriebenen Temperaturerhöhung verschwinden. Sie sollten also molekular adsorbiertem Wasser oder Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet werden. Neben einem Bandenagglomerat bei 1558, 1542, 1526 und 1511 cm^{-1} erkennt man Banden bei 1473, 1388 und 1271 cm^{-1} . Diese Adsorbatbanden liegen bei sehr ähnlichen $\tilde{\nu}$ wie die Adsorbatbanden des Methacroleins, was mit einer Oxidehydrierung des Isobutyraldehydes zu Methacrolein [6], [107] und anschließender Adsorption erklärt werden kann. Die geringen Abweichungen in der Bandenlage der Adsorbate kommen dann durch Überlagerung mit wirklichen Isobutyraldehydadsorbaten zustande. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen entsteht ein intensiver Dreierpeak negativer Intensität bei 1030, 1019 und 1003 cm^{-1} mit einer intensiven Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ und eine Bande negativer Intensität bei 909 cm^{-1} . Dies unterstützt die Oxidehydrierungstheorie, da diese Beobachtung bei dem Versuch mit Methacrolein analog auftrat. Durch das Umschalten auf N_2 verlieren lediglich die Bande bei 909 cm^{-1} und die OH-Banden leicht an Intensität, alle anderen Banden bleiben ohne Veränderung erhalten. Von 3000 bis 2850 cm^{-1} lassen sich schwache C-H-Schwingungsbanden erkennen.

Das Erhitzen auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt, wie bereits oben erwähnt, eine parallele Abnahme der beiden OH-Banden. Sie lassen sich ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr nachweisen. Auch die Adsorbatbanden verlieren an Intensität. Bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ ist nur noch eine breite Bande bei 1530 cm^{-1} zu erkennen. Zusätzlich hat der Katalysator durch die Erhitzung wieder Kristallwasser verloren. Die C-H-Banden sind bereits ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr detektierbar. Bandenverschiebungen oder neue Banden können nicht beobachtet werden. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich ist eine intensive Bande negativer Intensität bei 1003 cm^{-1} mit einer deutlichen Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ entstanden, was zusammen mit dem Anstieg der Basislinie für eine Reduktion des Katalysators spricht. Der Anstieg erfolgt kontinuierlich mit steigender Temperatur. Lediglich während der letzten $50\text{ }^\circ\text{C}$ ist er schwächer ausgeprägt. Das Umschalten auf 20 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 bewirkt eine sofortige heftige CO_2 -Produktion, verbunden mit einem Abfall der Basislinie. Der Katalysator wird reoxidiert, die Adsorbatschicht in Totaloxidaionsprodukte umgewandelt. Zurück bleiben zwei Banden bei 1795 und 1580 cm^{-1} , die durch Coke-Ablagerungen verursacht werden und die beiden Banden negativer Intensität des Kristallwasserverlustes. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich lassen sich praktisch

keine Banden negativer Intensität mehr nachweisen. Zusammenfassend kann man festhalten, daß die Beobachtungen im Rahmen dieses Versuches mit denen des Versuches mit Methacrolein in weiten Teilen übereinstimmen, so daß man davon ausgehen kann, daß der Isobutyraldehyd sehr schnell zu Methacrolein umgesetzt wird und anschließend dieses an dem Katalysator für die Adsorbate sorgt.

8.5.8 Isobuttersäure bei 200 °C

Die Adsorption von Isobuttersäure auf dem reduzierten Katalysator führt zur Ausbildung mehrerer Banden. Im OH-Valenzschwingungsbereich erkennt man eine schwache breite Bande bei 3400 cm^{-1} , die zusammen mit der OH-Deformationsschwingungsbande bei 1614 cm^{-1} auf geringfügige Mengen adsorbierten Wassers hinweist. Eine Bande bei 1666 cm^{-1} könnte einer durch die Adsorption über den Sauerstoff der C=O-Gruppe drastisch nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschobenen C=O-Schwingung (Gasphase: 1778 cm^{-1}) zugeordnet werden. Alternativ käme eine Zuordnung zu einer C=C-Schwingung, die für die Ausbildung ungesättigter Strukturen sprechen würde, in Frage. Im C-H-Valenzschwingungsbereich erkennt man drei schwache Banden bei 2981, 2944 und 2883 cm^{-1} . Des weiteren treten deutliche Banden unterhalb von 1600 cm^{-1} auf, die alle einem Oberflächencarboxylat der Isobuttersäure zugeordnet werden sollten. Im einzelnen liegen diese Banden bei 1510, 1477, 1429, 1377, 1302 und 1241 cm^{-1} . Auch hier könnte wieder ein Teil der Banden durch Oberflächenmethacrylate hervorgerufen werden, was auch auf eine Oxidehydrierung der Isobuttersäure schließen läßt. Von besonderem Interesse ist die Bande bei 1477 cm^{-1} , die nur bei den Versuchen mit Methacryl- und Isobuttersäure, aber nicht bei der Adsorption von Acryl- oder Essigsäure, auftritt. Es handelt sich hierbei nach [72] um eine antisymmetrische CH_3 -Schwingung, was ihr Auftreten bzw. Fehlen erklärt. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich findet sich im Gegensatz zu allen bisherigen Messungen eine Bande positiver Intensität bei 983 cm^{-1} . Durch das Umschalten auf N_2 erfolgt bei den meisten Adsorbatbanden keine Veränderung. Lediglich die OH-Banden und die Bande bei 1666 cm^{-1} sind verschwunden. Dies zeigt, daß es sich bei den OH-Banden vermutlich um molekular adsorbiertes Wasser gehandelt hat, das rasch entfernt wird. Im Falle der Bande bei 1666 cm^{-1} kann man nach dieser Beobachtung davon ausgehen, daß sie, wie auch schon bei vielen anderen Versuchen, von der C=O-Schwingung eines locker gebundenen Adsorbates hervorgerufen

wurde. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich läßt sich bei 1004 cm^{-1} wieder eine Bande negativer Intensität mit einer deutlichen Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ nachweisen.

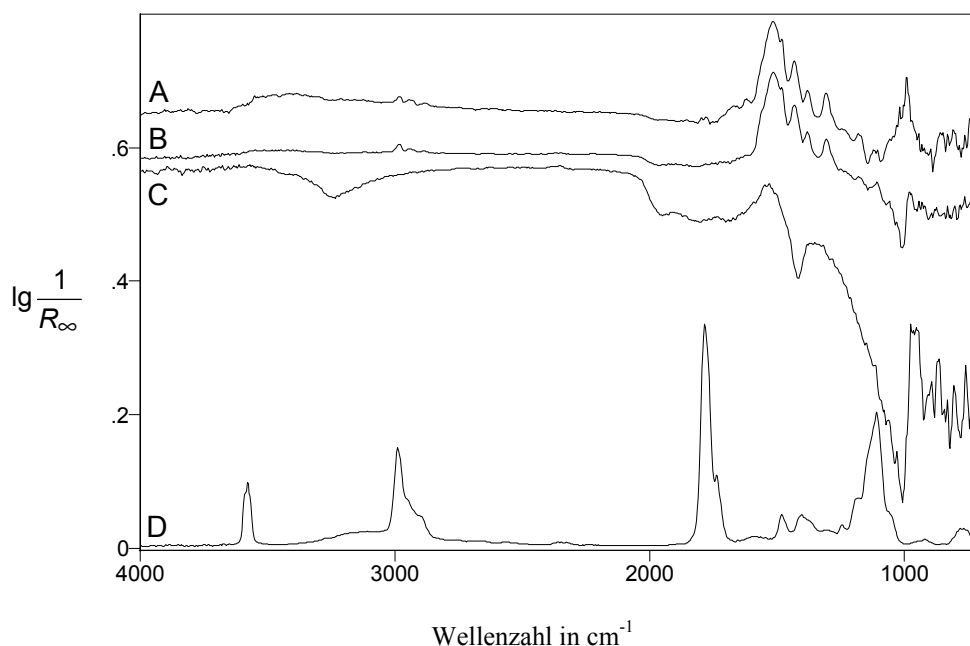


Abb. 8-32 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator unter N_2 nach der Vorreduktion mit H_2 . A: 2 % Isobuttersäure in N_2 bei 200 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 200 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmige Isobuttersäure über KBr bei 200 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Das Erhitzen auf 250 °C führt bis auf minimale Bandenverschiebungen lediglich zu einem Intensitätsverlust der Banden der Adsorbate. Bei 300 °C sind bis auf eine breite Bande bei 1520 cm^{-1} keine Adsorbatbanden mehr sichtbar. Hierbei handelt es sich vermutlich um Coke-Ablagerungen. Die Basislinie steigt während der ersten 50 °C nur relativ schwach an. Die nächsten 50 °C bewirken dann einen deutlichen Basislinienanstieg. Banden negativer Intensität im Bereich des Kristallwassers zeigen dessen Verlust. Die Bande negativer Intensität bei 1003 cm^{-1} ist intensiver geworden. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt eine sofortige heftige CO_2 -Produktion, verbunden mit einem Abfall der Basislinie, was auf eine Totaloxidation der verbliebenen Adsorbate und eine Reoxidation des Katalysators hinweist. Mit Ausnahme der Banden negativer Intensität im Bereich der Schwingungen des Kristallwassers sind alle anderen verschwunden.

8.6 Adsorption auf oxidiertem $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei 100 °C

Bei keinem der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wird bei der Aufgabe des organischen Sondenmoleküles eine CO_2 -Entwicklung beobachtet, so daß eine Adsorption erfolgt, die lediglich mit einer Aktivierung des Adsorbates einhergeht. Eine unerwünschte Umsetzung zu den Totaloxidationsprodukten ist ausgeschlossen. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungen [16], [20], [26] lassen sich bei 300 °C, unabhängig von dem eingesetzten Sondenmolekül, bei 2117, 2040 und 1925 cm^{-1} intensive Banden negativer Intensität nachweisen, die durch die O_2 -Behandlung wieder auf das ursprüngliche Niveau zurückgehen.

8.6.1 Methacrolein

Ähnlich wie bei der unten beschriebenen Behandlung mit Acrolein entstehen bei der Aufgabe von Methacrolein bei 100 °C Banden bei 1688 und 1608 cm^{-1} , bevor die Banden von gasförmigem Methacrolein sichtbar werden. Die Bande bei höherer $\tilde{\nu}$ wird durch eine C=O-Schwingung hervorgerufen. Sie ist gegenüber den C=O-Schwingungen des gasförmigen Methacroleins (1727 und 1711 cm^{-1}) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben. Dies deutet auf eine Adsorption über den Sauerstoff der C=O-Gruppe hin, da dabei eine Schwächung der C=O-Bindung erfolgt. Die zweite Adsorbatbande, die einer C=C-Schwingung zugeordnet werden kann, zeigt, daß, zumindest in diesem frühen Stadium, eine Adsorption ohne Beeinträchtigung der C=C-Doppelbindung erfolgt. Eine Zuordnung dieser Bande zu OH-Schwingungen ist nicht möglich, da im OH-Valenzschwingungsbereich die entsprechenden Banden fehlen. Die Basislinie steigt schwach an, was mit einer geringen Reduktion des Katalysators erklärt werden kann.

Im Adsorbatspektrum unter Methacrolein erkennt man von den beiden oben beschriebenen Banden nur noch eine bei 1611 cm^{-1} . Da jetzt im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3407 und 3499 cm^{-1} zwei Banden vorliegen, muß die Bande bei 1611 cm^{-1} auch teilweise durch OH-Deformationsschwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen oder molekular adsorbiertem Wasser hervorgerufen werden. Schwache Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} deuten auf einen Verlust von Kristallwasser hin. Im C-H-Valenzschwingungsbereich haben sich Banden bei 2939 und 2880 cm^{-1} ausgebil-

det. Am intensivsten ist die Bande bei 2939 cm^{-1} . Ob es sich dabei um eine nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschobene C-H-Bande einer C=C-Doppelbindung handelt oder um die nach höheren $\tilde{\nu}$ verschobene aldehydische C-H-Bande kann nicht geklärt werden. Daß dieses Spektrum vermutlich durch eine Überlagerung von mindestens zwei verschiedenen Adsorbaten verursacht wird, erkennt man im C=O-Valenzschwingungsbereich. Hier findet sich neben einer Bande bei 1735 cm^{-1} auch eine Bande bei 1700 cm^{-1} . Diese Banden liegen höher bzw. niedriger als die Gasphasen-C=O-Banden des Methacroleins (1727 und 1711 cm^{-1}). Das Adsorbat, das durch die Verschiebung nach höheren $\tilde{\nu}$ gekennzeichnet ist, kann entweder über einen Angriff eines nucleophilen Katalysatorsauerstoffes an dem Aldehydkohlenstoffatom oder durch einen Angriff des Katalysators an der C=C-Doppelbindung gebildet werden, da in beiden Fällen die C=O-Bindung durch den Elektronenschub gestärkt werden sollte. Im ersten Fall liegt dann analog der Zuordnung beim Acrolein (vgl. Tab. 3-1) ein carbonylisch gebundenes Methacrolein vor. Die Verschiebung der C=O-Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ wird durch ein Adsorbat verursacht, bei dem die Adsorption über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe erfolgt. Dies entspricht einem koordinativ gebundenen Methacrolein. Schwache Banden bzw. Schultern bei 1562 , 1510 , 1461 und 1364 cm^{-1} könnten bereits einem Oberflächenmethacrylat zugeordnet werden. Dies wäre dann die dritte Adsorbatform, die in diesem Spektrum erkennbar ist. Gleichzeitig würde das bedeuten, daß bereits bei dieser niedrigen Temperatur ein dem Zielprodukt der Selektivoxidation ähnliches Adsorbat ausgebildet wird. Nach [72] werden die ersten beiden Banden von einer antisymmetrischen Carboxylat-, die dritte von einer antisymmetrischen CH_3 - und die vierte von einer kombinierten symmetrischen Carboxylat- und CH_3 -Deformationsschwingung hervorgerufen (vgl. Tab. 3-2). Die Methylgruppe bleibt also bei der Adsorption erhalten.

Durch das Umschalten auf N_2 ergeben sich einige geringfügige Unterschiede zu dem Spektrum unter Methacrolein. Veränderungen in der Intensität der Banden lassen sich nicht beobachten. Die OH-, C-H- und Methacrylatbanden bleiben bis auf Verschiebungen um $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$ erhalten. Lediglich im C=O-Valenzschwingungsbereich beobachtet man Veränderungen. Die Bande bei 1700 cm^{-1} ist verschwunden, was die oben getroffenen Aussagen bezüglich deren Zuordnung stützt, da ein Adsorbat, das über den Sauerstoff der C=O-Gruppe andockt, relativ locker gebunden sein sollte und daher unter N_2 sofort desorbiert. Diese Spezies sollte daher im katalytischen Prozeß als eine der ersten Zwischenstufen ausgebildet werden. Die Bande bei 1735 cm^{-1} ist nach 1731 cm^{-1} ver-

schoben, dies könnte bedeuten, daß unter N_2 die Bindung dieses Adsorbates an den Katalysator geschwächt wird, so daß der Einfluß auf die $C=O$ -Bindung abnimmt. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Acrolein werden aber unter N_2 keine Banden sichtbar, die unter Methacrolein nicht auch schon nachgewiesen werden konnten.

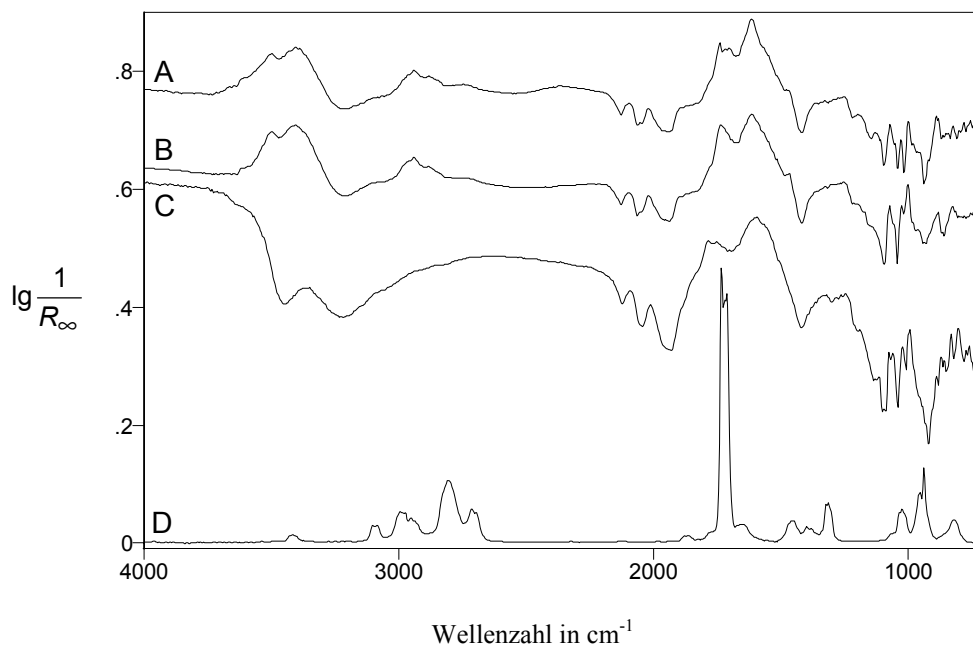


Abb. 8-33 Differenzspektren zwischen $Cs_2H_2PVMo_{11}O_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Methacrolein in N_2 bei 100 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmiges Methacrolein über KBr bei 100 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Durch die Temperaturerhöhung verlieren ab 250 °C beide OH-Valenzschwingungsbanden an Intensität. Bei 300 °C erkennt man bei 3450 und 3200 cm^{-1} nur noch zwei Banden negativer Intensität. Die kombinierte OH-Deformationsschwingungs- und $C=C$ -Valenzschwingungsbande bei 1614 cm^{-1} wird ebenfalls mit steigender Temperatur schwächer, was ihre teilweise Zugehörigkeit zu OH-Schwingungen unterstreicht. Gleichzeitig erfährt diese Bande eine Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ (bei 300 °C: 1588 cm^{-1}), verbunden mit einer Verbreiterung. Die C-H-Valenzschwingungsbanden verlieren mit steigender Temperatur an Intensität. Sie sind ab 250 °C nicht mehr nachweisbar. Die $C=O$ -Bande bei 1731 cm^{-1} läßt sich bis 250 °C nahezu unverändert detektieren. Sie verschiebt sich lediglich leicht nach höheren $\tilde{\nu}$ (bei 250 °C: 1735 cm^{-1}). Ab

200 °C entsteht an dieser Bande aber eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$, die immer intensiver wird und letztendlich dafür sorgt, daß bei 300 °C nur noch zwei Banden bei 1780 und 1749 cm^{-1} zu erkennen sind. Die gasförmige Methacrylsäure zeigt eine Bande bei 1765 cm^{-1} . Mit der Argumentation, die oben für die C=O-Banden des adsorbierten Methacroleins geführt wurde, könnten diese Banden also zwei verschiedenen Adsorbatformen der Methacrylsäure angehören, die sich durch die Temperaturerhöhung gebildet haben. Zusammen mit der breiten Bande bei 1588 cm^{-1} wird diese Bande aber vermutlich Coke-Ablagerungen zugeordnet. Die Methacrylatbanden verlieren mit steigender Temperatur an Intensität und lassen sich bereits ab 200 °C nicht mehr nachweisen. Für die oben aufgestellte Zuordnung der Banden zu Coke-Ablagerungen spricht auch, daß die Umschaltung auf N_2 / O_2 lediglich eine leichte Verschiebung bewirkt. Sie liegen jetzt mit 1786, 1744 und 1600 cm^{-1} bei Werten, die auch bei dem Versuch mit Acrolein erhalten werden, was wiederum ein Indiz dafür ist, daß es sich nicht um spezielle Adsorbate der einzelnen Aldehyde handelt, sondern um Banden, die unabhängig von dem Edukt sind. Eine CO_2 -Entwicklung tritt ebensowenig auf, wie das Entstehen oder Verschwinden einzelner Banden. Die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} hat an Intensität gewonnen, was für eine Entfernung von Oberflächenhydroxylgruppen spricht. Das Fehlen der zugehörigen Bande im Bereich der OH-Deformationsschwingungen läßt sich durch die Überlagerung dieses Bereiches mit den Coke-Banden erklären.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen kann man unter Methacrolein Banden negativer Intensität bei 1090, 1037, 1010 und 932 cm^{-1} erkennen, die für eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Adsorption sprechen. Unter N_2 verlieren insbesondere die letzten beiden Banden deutlich an Intensität. Nach dem Aufheizen auf 300 °C ist bei 910 cm^{-1} die intensivste Bande vorhanden. Während die P-O- und die V=O-Bande auch noch gut nachweisbar sind, weist die Mo=O-Bande die niedrigste Intensität auf. Durch die Behandlung mit O_2 werden alle Banden wieder zurückgebildet. Lediglich die Mo-O-Mo-Bande kann noch geringfügig nachgewiesen werden.

8.6.2 Acrolein

Bei der Aufgabe von Acrolein bei 100 °C entstehen, bevor die Banden von gasförmigem Acrolein sichtbar werden, Banden bei 1691 und 1627 cm^{-1} . Die Bande bei höherer $\tilde{\nu}$ kann einer C=O-Schwingung zugeordnet werden. Da sie gegenüber den C=O-Schwingungen des gasförmigen Acroleins (1731 und 1712 cm^{-1}) deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, erfolgt eine Adsorption über den Sauerstoff der C=O-Gruppe, der in einer Schwächung der C=O-Bindung resultiert. Zu dieser Beobachtung paßt auch die zweite Adsorbatbande, die einer C=C-Schwingung zugeordnet werden kann und dafür spricht, daß die Adsorption ohne Beeinträchtigung der C=C-Doppelbindung erfolgt. Eine Zuordnung dieser Bande zu OH-Schwingungen ist nicht möglich, da im OH-Valenzschwingungsbereich die entsprechenden Banden fehlen. Nach [73] lassen sich diese beiden Banden einem koordinativ an ein Metallatom gebundenen Acroleinadsorbat zuordnen. Eine Zuordnung zu einem über Wasserstoffbrücken gebundenen Acrolein ist wegen der fehlenden OH-Valenzschwingungsbande bei ca. 3500 cm^{-1} unwahrscheinlicher. Die Basislinie steigt schwach an, so daß man von einer geringen Reduktion des Katalysators ausgehen kann.

Das Adsorbatspektrum unter Acrolein zeigt neben den bereits oben beschriebenen Banden, die jetzt geringfügig verschoben bei 1695 und 1619 cm^{-1} liegen, auch zwei Banden bei 3499 und 3412 cm^{-1} . Da es sich bei den letzten beiden um OH-Valenzschwingungen handelt, muß die Bande bei 1619 cm^{-1} auch teilweise durch OH-Deformationsschwingungen hervorgerufen werden. Außerdem wäre jetzt eine Zuordnung des Adsorbates zu über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein möglich. Schwache Banden negativer Intensität bei 3220 und 1409 cm^{-1} deuten auf einen Verlust von Kristallwasser hin. Im C-H-Schwingungsbereich haben sich Banden bei 2944, 2880 und 2740 cm^{-1} ausgebildet, wobei die Bande bei 2944 cm^{-1} die höchste Intensität besitzt. Bei 1476, 1361 und 1246 cm^{-1} kann man außerdem schwache Banden erkennen, die eventuell bereits einem Oberflächenacrylat zugeordnet werden können. Die erste Bande wäre dabei nach [73] eine symmetrische Carboxylatbande und die anderen beiden C-H-Deformationsschwingungsbanden. Zwei sehr schwache Banden bzw. Schultern bei 1734 und 1712 cm^{-1} werden durch geringfügige Schwankungen der Gasphasenkonzentration des Acroleins hervorgerufen.

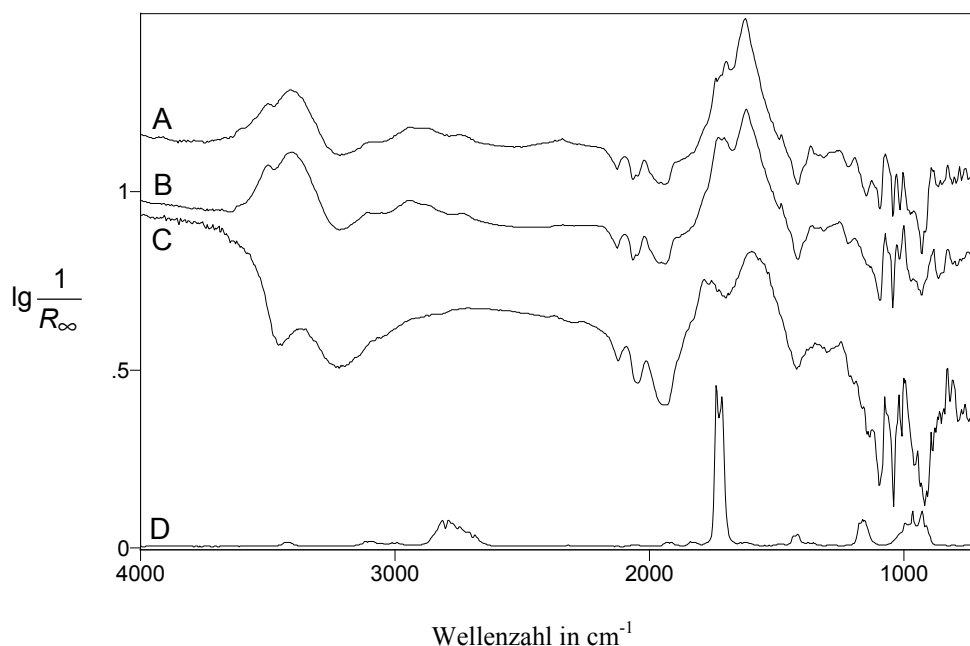


Abb. 8-34 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Acrolein in N_2 bei 100 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmiges Acrolein über KBr bei 100 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Durch das Umschalten auf N_2 ergeben sich einige geringfügige Unterschiede zu dem Spektrum unter Acrolein. Die Adsorbatbanden bleiben aber mit nahezu unveränderter Intensität erhalten. Sie liegen jetzt bei 3498, 3406, 2947, 2875, 2735, 1722, 1703 1614, 1477, 1356 und 1246 cm^{-1} . Der deutlichste Unterschied ist im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich zu erkennen. Die beiden Banden bei 1722 und 1703 cm^{-1} sollten dabei nach [73] zwei verschiedenen Oberflächenspezies zuzuordnen sein, nämlich einem carbonylisch gebundenen und einem über Wasserstoffbrücken gebundenen Acrolein (vgl. Tab. 3-1).

Die Erhöhung der Temperatur führt zu mehreren spektralen Änderungen. Die Basislinie erfährt einen kontinuierlichen Anstieg, der auf eine Reduktion des Katalysators hinweist. Bei dem Versuch mit Methacrolein war der Anstieg bei den ersten 50 °C etwas schwächer ausgeprägt und anschließend intensiver, so daß man eventuell eine etwas spätere Reduktion annehmen kann. Ab 250 °C verlieren die beiden OH-Valenzschwingungsbanden an Intensität und lassen sich bei 300 °C nicht mehr nachweisen. Statt dessen findet man bei 300 °C zwei Banden negativer Intensität bei 3450 und 3200 cm^{-1} .

Die kombinierte OH-Deformationsschwingungs- und C=C-Valenzschwingungsbande bei 1614 cm^{-1} verliert ebenfalls mit steigender Temperatur an Intensität. Gleichzeitig verschiebt sich diese Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ (bei 300 °C : 1580 cm^{-1}) und verbreitert sich. Die Kristallwasserbanden negativer Intensität bleiben während des ganzen Aufheizvorganges gleich intensiv. Die C=O-Banden wachsen bis 200 °C zu einer Bande zusammen, bevor sie sich ab 250 °C wieder in mehrere Banden aufspalten. Unter anderem findet sich nun eine Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ (1777 cm^{-1}). Diese Bande liegt in dem Bereich, in dem die Gasphasenbanden der Acrylsäure beobachtet werden. Es könnte sich also um eine Vorstufe der Acrylsäure handeln, die sich durch die Temperaturerhöhung gebildet hat. Zusammen mit der breiten Bande bei 1580 cm^{-1} wird diese Bande aber wahrscheinlich von Coke-Ablagerungen hervorgerufen. Die Acrylatbanden verlieren mit steigender Temperatur an Intensität und lassen sich ab 300 °C nicht mehr nachweisen. Die ohnehin schwachen C-H-Banden verlieren ebenfalls mit steigender Temperatur an Intensität. Sie sind ab 200 °C nicht mehr zu erkennen. Für die oben aufgestellte Zuordnung der Banden zu Coke-Ablagerungen spricht, daß die Umschaltung auf N_2 / O_2 lediglich eine Verschiebung nach höheren $\tilde{\nu}$ bewirkt. Eine CO_2 -Entwicklung kann ebensowenig beobachtet werden, wie das Entstehen oder Verschwinden einzelner Banden. Die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} hat an Intensität gewonnen, was für eine Entfernung von Kristallwasser spricht. Die fehlende Bande im Bereich der OH-Deformationsschwingungen läßt sich durch die Überlagerung mit den Coke-Banden erklären. Sie liegen jetzt bei 1785 , 1742 und 1599 cm^{-1} . Die Basislinie sinkt deutlich ab, was für eine Reoxidation des Katalysators spricht.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen entstehen bei der Behandlung mit Acrolein Banden negativer Intensität bei 1089 , 1038 , 1008 und 925 cm^{-1} , was auf eine Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Adsorption zurückzuführen ist. Die Bande bei 925 cm^{-1} weist die größte Intensität auf, so daß die eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen offenbar am stärksten beteiligt sind. Unter N_2 besitzen die ersten beiden Banden noch deutliche Intensitäten, während die anderen beiden an Intensität verloren haben. Nach dem Erhitzen auf 300 °C sieht man deutliche Banden negativer Intensität bei 1090 , 1034 und 910 cm^{-1} . Bei 822 cm^{-1} scheint dagegen eine schwache Bande positiver Intensität entstanden zu sein. Dies bedeutet, daß durch die Strukturveränderung des Katalysators bei der Behandlung P-O-Gruppen, V=O-Gruppen und eckenverknüpfte Mo-O-Mo-Gruppen verlorengehen. Gleichzeitig

werden vermehrt kantenverknüpfte Mo-O-Mo-Gruppen ausgebildet. Im Bereich der Mo=O-Banden bei 1004 cm^{-1} läßt sich nur eine schwache Bande negativer Intensität nachweisen. Durch die Behandlung mit O_2 verschwinden diese Banden nahezu vollständig, so daß die Katalysatorstruktur bei der Reoxidation weitgehend wieder hergestellt wird.

8.6.3 Methacrylsäure

Bei der Aufgabe der Methacrylsäure entsteht auch wieder eine Bande bei 1608 cm^{-1} , bevor die Banden der gasförmigen Methacrylsäure sichtbar werden. Parallel dazu entwickelt sich aber auch im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3400 cm^{-1} eine breite Bande, so daß man hier von einer Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen ausgehen kann. Diese können allerdings nur aus der adsorbierenden Methacrylsäure gespeist werden, was auf eine H-Abstraktion schließen läßt. Diese wiederum sollte am ehesten aus der Säuregruppe möglich sein. Die Basislinie erfährt keinen deutlich ausgeprägten Anstieg. Somit wird der Katalysator wenig bis gar nicht reduziert.

Unter Methacrylsäure lassen sich folgende Adsorbatbanden erkennen. Bei 3413 und 1607 cm^{-1} liegen die OH-Banden, die bereits zu Beginn der Behandlung mit der Methacrylsäure ausgebildet wurden. Die Bande bei 3499 cm^{-1} , die bei der Adsorption der Aldehyde auftrat, fehlt. Für die Ausbildung der OH-Gruppen muß, wie bereits erwähnt, eine H-Abstraktion aus der Methacrylsäure erfolgen. Banden bei 1519 , 1464 , 1432 , 1379 und 1245 cm^{-1} , die einem Oberflächenmethacrylat zugeordnet werden können, würden diese H-Abstraktion erklären. Sie stimmen bis auf die erste Bande sehr gut mit den Werten überein, die nach [72] für die Adsorption der Methacrylsäure auf einem Cobaltmolybdat gefunden werden. Auch hier bleibt die Methylgruppe bei der Adsorption intakt. Eine Bande bei 1642 cm^{-1} , die von einer C=C-Schwingung eines Adsorbates verursacht wird, zeigt, daß die C=C-Bande der gasförmigen Methacrylsäure bei exakt der gleichen $\tilde{\nu}$ liegt, daß bei der Adsorption kein Angriff an der C=C-Bindung erfolgt. Gegen dieses Argument spricht zwar, daß keine C-H-Valenzschwingungsbande oberhalb von 3000 cm^{-1} gefunden wird; wie man aber im Gasphasenspektrum sieht, ist auch dort keine deutlich sichtbare Bande oberhalb von 3000 cm^{-1} auszumachen. Die C-H-Banden des Adsorbates liegen bei 2965 , 2935 und 2875 cm^{-1} . Im C=O-Schwingungsbereich

findet sich noch eine Bande bei 1704 cm^{-1} , die man aufgrund ihrer Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ einem schwach gebundenen Adsorbat zuordnen kann, bei dem die Bindung über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt. Bestätigt wird diese Zuordnung aufgrund des Verschwindens dieser Bande beim Umschalten auf N_2 (vgl. unten).

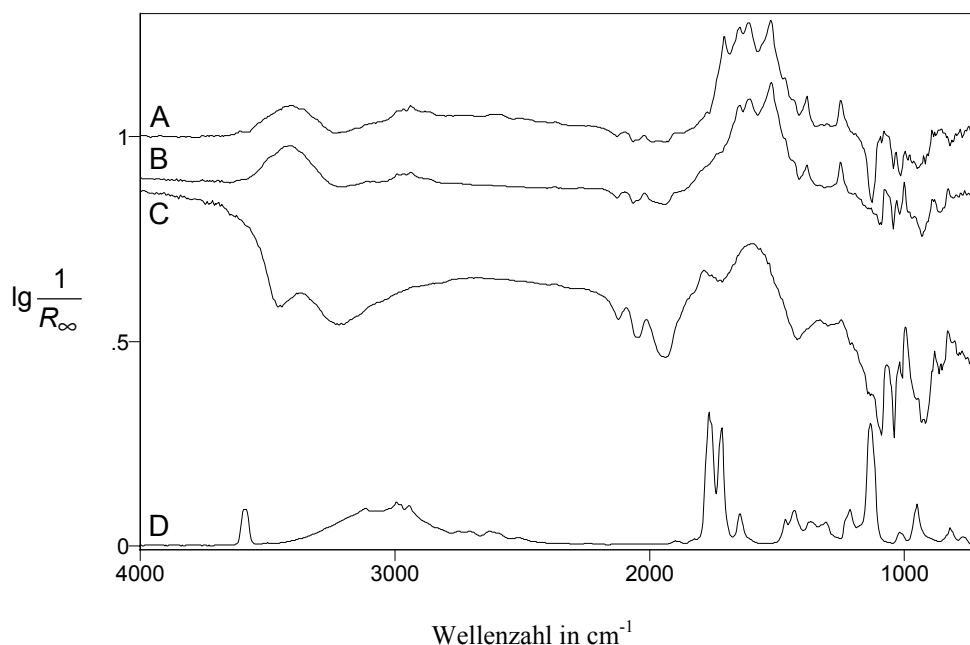


Abb. 8-35 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Methacrylsäure in N_2 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, C: N_2 -Spülung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, D: gasförmige Methacrylsäure über KBr bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Das Umschalten auf N_2 hat bei den meisten Banden lediglich geringfügige Verschiebungen um maximal $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ zur Folge. Auch die Bandenintensitäten bleiben bis auf wenige Ausnahmen erhalten. Diese Ausnahmen stellen Banden bei 1642 und 1605 cm^{-1} dar, die geringfügig an Intensität verloren haben. Erklären kann man dies durch die einzige deutliche Veränderung, die während der Umschaltung auf N_2 auftritt, nämlich das Verschwinden der Bande bei 1704 cm^{-1} . Dadurch geht auch die Intensität der unmittelbar daneben liegenden Banden zurück. Außerdem sollte die Bande bei 1642 cm^{-1} für beide postulierten Adsorbatspezies gleich sein, so daß sie, wenn eine Spezies verschwindet, abnehmen muß. Durch das Verschwinden der Bande bei 1704 cm^{-1} , wird

bestätigt, daß sie von einer adsorbierten Spezies hervorgerufen wird, die nur unter Methacrylsäure vorliegt, folglich schwach an die Katalysatoroberfläche gebunden ist.

Wird die Temperatur erhöht, kommt es wieder zu einem Anstieg der Basislinie, hervorgerufen durch eine Reduktion des Katalysators. Dieser ist, genau wie bei dem Versuch mit Methacrolein, für die ersten 50 °C nur schwach und anschließend deutlich stärker ausgeprägt. Die OH-Banden im Valenzschwingungsbereich verlieren an Intensität und sind ab 250 °C nicht mehr nachweisbar. Bis 300 °C entstehen in diesem Bereich zwei Banden negativer Intensität bei 3450 und 3200 cm^{-1} , die auf einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen und Kristallwasser hinweisen. Eine korrespondierende Bande im Deformationsschwingungsbereich kann nur für den Kristallwasserverlust bei 1414 cm^{-1} beobachtet werden, was an der Überlagerung mit den weiter unten beschriebenen Coke-Banden liegt. Die C-H-Banden nehmen an Intensität ab und lassen sich ab 200 °C nicht mehr nachweisen. Betrachtet man die Banden bei 1642 und 1605 cm^{-1} , so kann man feststellen, daß sie zusammen mit den Methacrylatbanden mit steigender Temperatur an Intensität verlieren. Ab 200 °C können sie nicht mehr identifiziert werden. An ihre Stelle tritt ab dieser Temperatur eine breite Bande bei 1590 cm^{-1} . Diese Bande läßt sich ebenso undefinierten Coke-Ablagerungen zuordnen, wie eine Bande, die aus einer Schulter mit steigender Temperatur bei 1782 cm^{-1} ausgebildet wird. Durch die Umschaltung auf N_2 / O_2 wird kurzfristig heftig CO_2 produziert. Die Basislinie sinkt deutlich ab, was mit einer Reoxidation des Katalysators erklärt werden kann. Gleichzeitig wird die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} deutlich intensiver. Dies zeigt den durch die Reoxidation fortschreitenden Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen. Aufgrund der Coke-Banden, die nicht abbrennen, wird aber auch jetzt keine Bande im OH-Deformationsschwingungsbereich sichtbar. Die Banden negativer Intensität bei 3200 und 1414 cm^{-1} lassen sich nicht mehr nachweisen. Zusätzlich zu den beiden Coke-Banden, die jetzt bei 1782 und 1600 cm^{-1} anzutreffen sind, findet sich noch eine weitere Coke-Bande bei 1738 cm^{-1} .

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen erkennt man bei 1038 und 1007 cm^{-1} zwei schwache Banden negativer Intensität, was für einen Verlust von terminalen V=O- und Mo=O-Gruppen spricht. Insbesondere die eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen scheinen bei der Adsorption der Methacrylsäure nicht beteiligt zu sein. Im Zusammenhang mit den Beobachtungen bei der Adsorption der Aldehyde kann man davon ausge-

hen, daß diese Gruppen bei der Selektivoxidation eine wesentliche Rolle spielen. Unter N_2 verliert die $Mo=O$ -Bande an Intensität. Neben der $V=O$ -Bande läßt sich jetzt auch eine schwache Bande negativer Intensität bei 925 cm^{-1} erkennen. Nach dem Aufheizen auf 300 °C sind bei 1084 , 1034 und 910 cm^{-1} intensive Banden und bei 1003 cm^{-1} eine schwache Bande negativer Intensität entstanden, die durch die Behandlung mit O_2 fast vollständig verschwinden.

8.6.4 Acrylsäure

Wenn die Acrylsäure auf den Katalysator aufgegeben wird, werden sofort die Banden der Gasphase sichtbar. Banden, die unmittelbar davor entstehen, kann man nicht nachweisen. Ein Basislinienanstieg findet nicht statt, so daß keine Reduktion des Katalysators erfolgt.

Während der Behandlung mit Acrylsäure treten mehrere Adsorbatbanden auf. Der auffälligste Unterschied zu den bisher beschriebenen Versuchen ist, daß im $C=O$ -Valenzschwingungsbereich keine Banden zu erkennen sind. Lediglich eine Schulter bei 1714 cm^{-1} könnte ein Hinweis auf eine Adsorbatform sein, bei der die Bindung an den Katalysator über den Sauerstoff der $C=O$ -Gruppe erfolgt. Hierfür würde auch sprechen, daß diese Schulter nach dem Umschalten auf N_2 verschwunden ist. Auf jeden Fall ist von dieser Adsorbatform im Verhältnis zu den andern Adsorbatformen weniger vorhanden, als dies bei dem Versuch mit Methacrylsäure der Fall war. Die Banden bei 1651 , 1589 , 1558 _{Schulter} 1445 , 1373 , 1276 und 1239 cm^{-1} werden von einem Oberflächenacrylat hervorgerufen. Sie stimmen nahezu vollständig mit den Bandenlagen überein, die nach [72] für die Adsorption von Acrylsäure auf einem Cobaltmolybdat gefunden werden. Nach [72] kann man eine Bande bei 1640 cm^{-1} einer $C=C$ -Schwingung und eine Bande bei 1370 cm^{-1} einer $C-H$ -Deformationsschwingung zuordnen. Die Zuordnung der Carboxylatschwingungen erfolgt entsprechend der Tab. 8-4. Durch die Ausbildung des Oberflächenacrylates müssen auch OH -Gruppen auf der Oberfläche ausgebildet werden. Diese zeigen sich zum einen in einer breiten OH -Bande im Valenzschwingungsbereich bei 3400 cm^{-1} , an der noch eine Schulter bei 3500 cm^{-1} zu erkennen ist. Zum anderen kann man die zugehörige OH -Deformationsschwingungsbande unter den beiden intensiven Adsorbatbanden bei 1651 und 1589 cm^{-1} vermuten. Zusätzlich findet man noch

einen breiten Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} , der auch von den Oberflächen-OH-Gruppen hervorgerufen werden sollte. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Methacrylsäure kann man aber hier Banden negativer Intensität bei 3220 und 1404 cm^{-1} erkennen, die auf einen Verlust von Kristallwasser hinweisen. Banden im C-H-Valenzschwingungsbereich können nicht identifiziert werden.

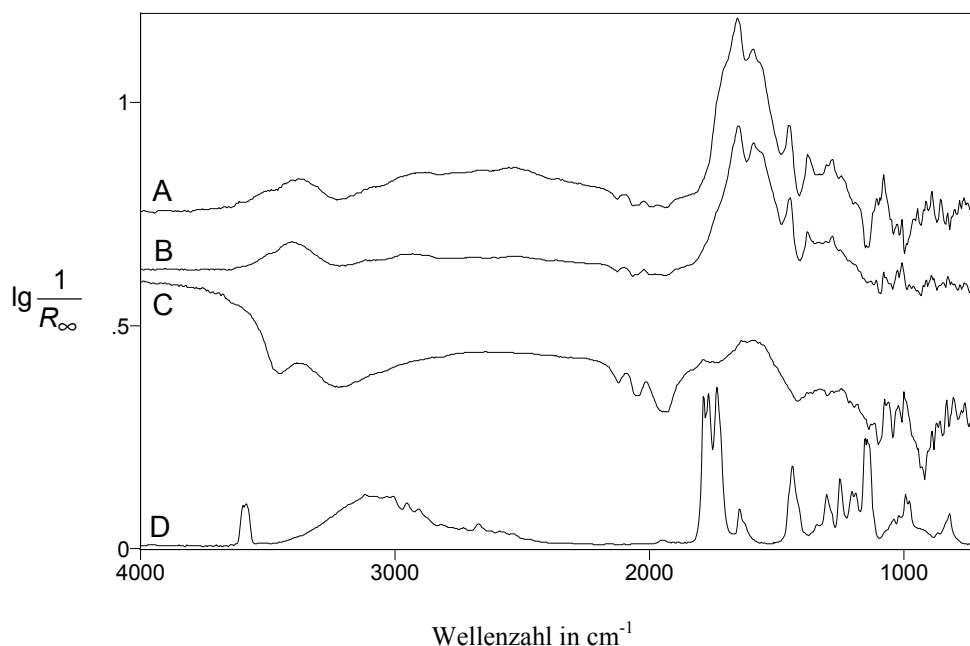


Abb. 8-36 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Acrylsäure in N_2 bei 100 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmige Acrylsäure über KBr bei 100 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Nach dem Umschalten auf N_2 verschwindet als deutlichste Änderung die Schulter bei 1714 cm^{-1} , was die oben getroffene Zuordnung stützt, da eine solche Adsorbatform relativ schwach gebunden sein sollte. Alle anderen Banden bleiben mit Verschiebungen von maximal 5 cm^{-1} erhalten. Die Acrylatbanden erhalten ihre Intensitäten. Lediglich die Banden bei 1647 und 1587 cm^{-1} werden schwächer. Dies könnte mit einer Überlagerung mit OH-Deformationsschwingungsbanden zusammenhängen, da auch die OH-Valenzschwingungsbande und der breite Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} an Intensität verlieren.

Durch die Temperaturerhöhung steigt die Basislinie des Katalysators an, was mit einer Reduktion erklärt werden kann. Hier erfolgt genau wie bei Methacrolein und Methacrylsäure und anders als bei Acrolein während der ersten 50 °C ein schwächerer und anschließend ein stärkerer Anstieg. Die OH-Banden im Valenzschwingungsbereich verlieren an Intensität und sind ab 300 °C nicht mehr nachweisbar. Bei dieser Temperatur lassen sich zwei Banden negativer Intensität bei 3450 und 3200 cm^{-1} erkennen, die auf einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen und konstitutionellem Wasser hinweisen. Eine korrespondierende Bande negativer Intensität im Deformationsschwingungsbereich kann nur bei 1409 cm^{-1} detektiert werden, was an den weiter unten beschriebenen Coke-Banden liegt. Der erhöhte Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} ist ab 200 °C nicht mehr nachweisbar. Die Acrylatbanden verlieren mit steigender Temperatur an Intensität. Bei 300 °C sind sie verschwunden. Ab 200 °C ist eine Bande bei 1782 cm^{-1} zu erkennen, die zusammen mit der im Bereich der ehemaligen Acrylatbanden entstandenen breiten Bande bei 1560 cm^{-1} Coke-Ablagerungen zugeordnet werden kann. Wird O_2 zudosiert, beobachtet man eine kurzfristige CO_2 -Produktion. Es kommt zu einem Abfall der Basislinie. Dies zeigt, die Reoxidation des Katalysators. Die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} wird gleichzeitig deutlich intensiver, was auf den durch die Reoxidation fortschreitenden Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen hinweist. Aufgrund der Coke-Banden, die nicht abbrennen, wird jetzt keine Bande im OH-Deformationsschwingungsbereich sichtbar. Die Banden negativer Intensität bei 3200 und 1409 cm^{-1} lassen sich nicht mehr nachweisen. Die Coke-Banden setzen sich jetzt aus mehreren Banden zusammen: 1782, 1736, 1628, 1599 und 1424 cm^{-1} .

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen kann man bei der Behandlung mit Acrylsäure drei schwache Banden negativer Intensität bei 1034, 1011 und 993 cm^{-1} erkennen. Die erste Bande deutet auf einen Verlust von V=O-Gruppen, die anderen beiden von Mo=O-Gruppen hin. Unter N_2 sind sie nicht mehr nachweisbar. Sie können daher mit den Adsorbaten in Zusammenhang stehen, die nur unter Reaktionsgasatmosphäre auftreten. Nach dem Aufheizen auf 300 °C sind neben einer intensiven Bande negativer Intensität bei 912 cm^{-1} noch schwächere bei 1091, 1038 und 1004 cm^{-1} vorhanden, die sich alle durch die Behandlung mit O_2 fast vollständig zurückbilden. Diese Beobachtung könnte ein Hinweis darauf sein, daß bei diesem Sondenmolekül insbesondere die eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen angegriffen werden.

8.6.5 Isobutyraldehyd

Ähnlich wie bei den Versuchen mit Acrolein und Methacrolein bilden sich während der Behandlung mit Isobutyraldehyd Banden aus, bevor diejenigen des gasförmigen Isobutyraldehydes sichtbar werden. Eine breite Bande bei 3400 cm^{-1} und eine schärfere bei 1606 cm^{-1} stammen von Oberflächen-OH-Gruppen. Diese müssen durch eine H-Abstraktion aus dem Isobutyraldehyd gebildet werden. Eine Bande bei 1662 cm^{-1} , die ebenfalls sofort zu erkennen ist und nicht mit Gasphasenbanden übereinstimmt, läßt sich entweder einer stark verschobenen C=O- oder einer C=C-Schwingung zuordnen. Im letzteren Fall hieße das, daß die H-Abstraktion durch eine Dehydrierung erfolgen würde. Da der Katalysator während der Behandlung einen Anstieg der Basislinie erfährt, somit reduziert wird, kann man von einer oxidativen Dehydrierung ausgehen.

Während der Behandlung mit Isobutyraldehyd finden sich intensive OH-Banden im Valenzschwingungsbereich bei 3502 und 3390 cm^{-1} . Im Deformationsschwingungsbereich ist die zugehörige Bande bei 1611 cm^{-1} angesiedelt. Sie werden durch Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen. Zwei Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} zeigen einen Verlust von Kristallwasser an. An der Bande bei 1611 cm^{-1} sind zwei Schultern bei 1665 und 1650 cm^{-1} angelagert, die auf Adsorbate mit C=C-Doppelbindungen schließen lassen. Dazu paßt auch die Tatsache, daß im C-H-Valenzschwingungsbereich eine Bande bei 3109 cm^{-1} zu erkennen ist, die ebenfalls ungesättigten Strukturen zugeordnet wird. Außerdem ist bekannt, daß aus Isobutyraldehyd Methacrolein durch oxidative Dehydrierung an Heteropolyanionen mit Molybdän und Phosphor als Hauptkomponenten [6] gebildet werden kann, was die hier gemachten Beobachtungen unterstützt. Im C-H-Schwingungsbereich finden sich außerdem noch Banden bei 3012 und 2930 cm^{-1} . Bei einer Bande bei 1723 cm^{-1} handelt es sich um eine C=O-Schwingung eines über das Sauerstoffatom der C=O-Gruppe adsorbierten Isobutyraldehyds. Begründen kann man dies durch die durch diesen Abgriff bedingte Verschiebung der Bande gegenüber der Gasphase (1752 cm^{-1}) nach niedrigeren $\tilde{\nu}$. Außerdem lassen sich noch schwache Banden bei 1557 , 1542 und 1526 cm^{-1} erkennen. Zusammen mit einer schwachen Schulter bei 1490 cm^{-1} und einer schwachen Bande bei 1237 cm^{-1} könnten sie eventuell auf ein vorhandenes Oberflächencarboxylat hinweisen. Aufgrund ihrer geringen Intensität ist diese Aussage aber nicht sehr zuverlässig. Im Gegensatz zu

dem Versuch an dem reduzierten Mischoxid bei 150 °C (vgl. Kapitel 8.5.7) kann man hier nicht das gleiche Spektrum finden, wie bei dem Versuch mit Methacrolein.

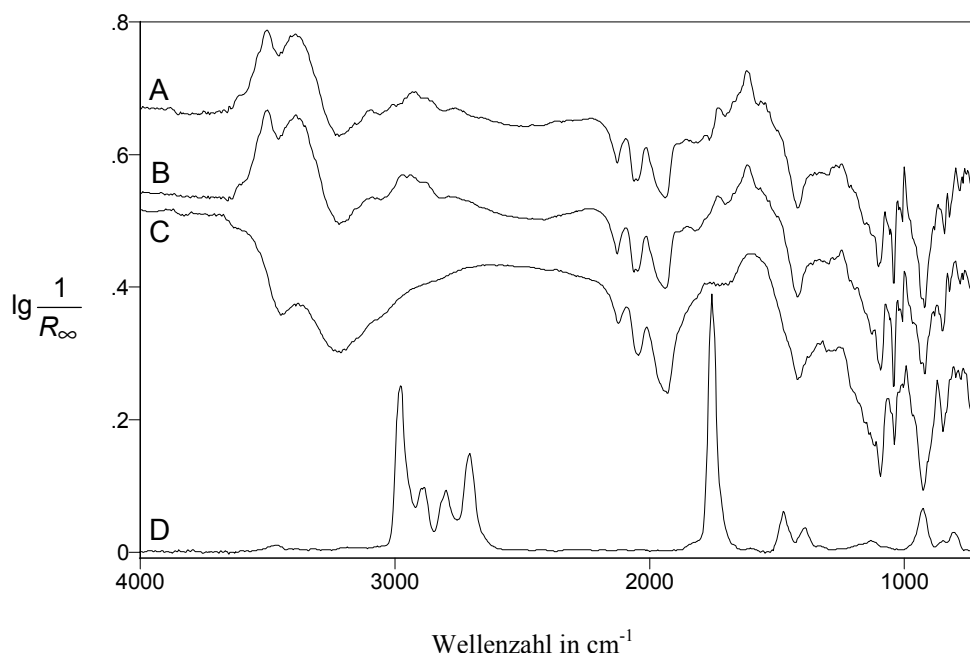


Abb. 8-37 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Isobutyraldehyd in N_2 bei 100 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmiger Isobutyraldehyd über KBr bei 100 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Durch das Umschalten auf N_2 ergeben sich lediglich geringfügige Unterschiede zu dem Spektrum unter Isobutyraldehyd, die Bandenlagen und Intensitäten bleiben weitgehend erhalten. Im C-H-Bereich zeigen sich jetzt nur noch Banden bei 2977 und 2940 cm^{-1} . Alle Adsorbate sind also relativ fest an die Oberfläche gebunden und lassen sich nicht einfach durch Spülung mit N_2 entfernen. Lediglich im Bereich etwaiger Carboxylatbanden findet ein Intensitätsrückgang statt, so daß die zuvor ohnehin schwachen Banden praktisch gar nicht mehr zu erkennen sind.

Wird die Temperatur schrittweise erhöht, so stellt man fest, daß bis 300 °C die OH-Banden verschwunden sind. Bei dieser Temperatur erkennt man Banden negativer Intensität bei 3450 und 3200 cm^{-1} . Im OH-Deformationsschwingungsbereich kann aufgrund der breiten Coke-Banden neben der Bande negativer Intensität bei 1414 cm^{-1}

keine entsprechende Bande bei ca. 1600 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die Basislinie erfährt genau wie bei Acrolein einen kontinuierlichen Anstieg, so daß der Katalysator also weiter reduziert wird. Die C-H-Banden lassen sich ab 250 °C nicht mehr eindeutig nachweisen. Das gleiche gilt auch für die Carboxylatbanden. Die C=O-Bande ist bereits ab 200 °C nicht mehr zu erkennen. Mit steigender Temperatur bildet sich bei 1550 cm^{-1} eine breite Bande aus, die zusammen mit der bei 300 °C neu entstandenen Schulter bei 1778 cm^{-1} Coke-Ablagerungen zugeordnet werden kann. Die Zudosierung von O_2 bewirkt keine deutlich sichtbare CO_2 -Entwicklung. Der Katalysator wird reoxidiert, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Gleichzeitig werden vermehrt Oberflächenhydroxylgruppen und konstitutionelles Wasser abgegeben, was in der Intensivierung der Banden negativer Intensität bei 3450 , 3200 und 1414 cm^{-1} resultiert. Coke-Banden lassen sich jetzt bei 1786 , 1745 und 1600 cm^{-1} finden. Die gleichen Banden treten auch bei den Versuchen mit Methacrolein, Acrolein, Methacrylsäure und Acrylsäure (mit geringfügigen Abweichungen) auf, so daß die Zuordnung zu Coke-Banden, die unabhängig von dem Edukt sind, sehr wahrscheinlich ist. Lediglich bei dem Versuch mit Isobuttersäure kann man nur noch eine schwächere Bande bei 1560 cm^{-1} nachweisen.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich bei der Behandlung mit Isobutyraldehyd Banden negativer Intensität bei 1095 , 1036 , 1003 und 912 cm^{-1} aus, wobei die Bande bei 1003 cm^{-1} die geringste Intensität aufweist. Dies bedeutet, daß durch die Strukturveränderung des Katalysators bei der Behandlung P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpfte Mo-O-Mo-Gruppen verlorengehen. Unter N_2 verliert lediglich die Bande bei 912 cm^{-1} geringfügig an Intensität. Durch die Temperaturerhöhung werden die beiden Banden terminaler Metall-Sauerstoff-Schwingungen schwächer, die entsprechenden Gruppen werden also wieder regeneriert. Die V=O-Bande ist gar nicht mehr nachweisbar. Unter O_2 lassen sich nur noch schwache P-O- und Mo-O-Mo-Banden negativer Intensität nachweisen. Die Katalysatorstruktur wird bei der Reoxidation weitgehend wieder hergestellt.

8.6.6 Isobuttersäure

Wenn die Isobuttersäure auf den Katalysator aufgegeben wird, bildet sich bei 1647 cm^{-1} , unmittelbar bevor die Banden der Gasphase sichtbar werden, eine Bande aus. Diese Bande kann einer C=C-Doppelbindung zugeordnet werden, was für eine Oxidehydrierung auch bei der Adsorption der Isobuttersäure spricht. Ein Basislinienanstieg tritt nur minimal auf, so daß eine Reduktion des Katalysators, nur sehr geringfügig erfolgt.

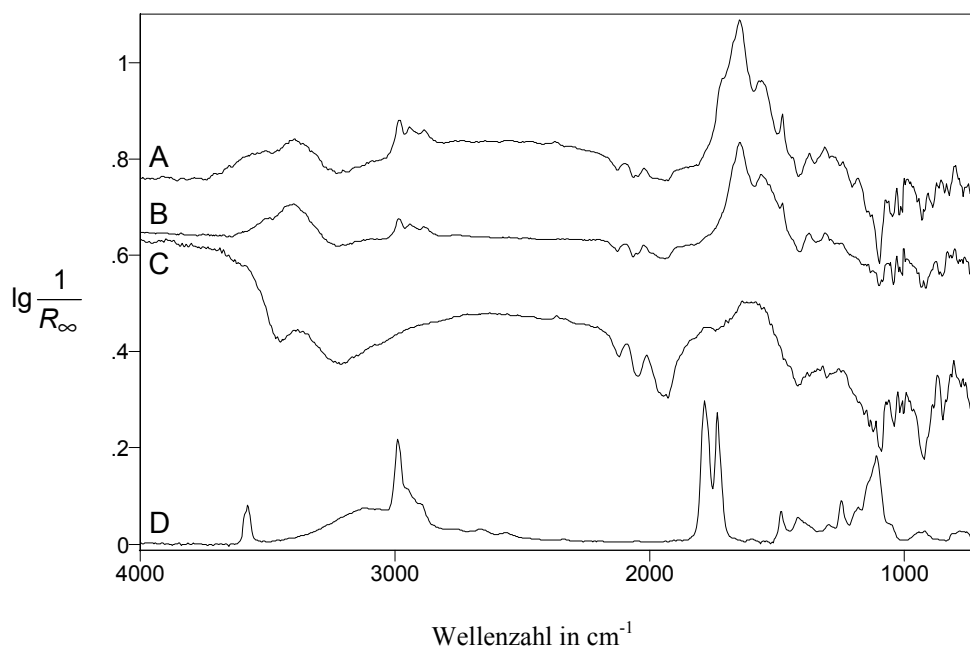


Abb. 8-38 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Isobuttersäure in N_2 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, C: N_2 -Spülung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, D: gasförmige Isobuttersäure über KBr bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Unter Isobuttersäure erkennt man zunächst einmal im Valenzschwingungsbereich OH-Banden von Oberflächenhydroxylgruppen bei 3511 und 3394 cm^{-1} . Ein Verlust von Kristallwasser manifestiert sich in zwei schwachen Banden negativer Intensität bei 3220 und 1414 cm^{-1} . Ein breiter erhöhter Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} wird ebenfalls von Oberflächenhydroxylgruppen verursacht. Auf diesem Bereich sind drei recht intensive C-H-Valenzschwingungsbanden zu erkennen. Sie liegen bei 2982 , 2941 und 2885 cm^{-1} . Gegenüber den C-H-Schwingungen der gasförmigen Isobuttersäure sind sie nur gering-

fällig nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben. Man kann also davon ausgehen, daß die Adsorption unter weitgehendem Erhalt des gesättigten Kohlenstoffgerüsts erfolgt. C-H-Banden ungesättigter Verbindungen treten oberhalb von 3000 cm^{-1} nicht auf. Wie aber bei den Gasphasenspektren von z. B. Acrolein zu sehen ist, besitzen die C-H-Banden der ungesättigten Verbindungen oftmals sehr geringe Intensitäten, so daß sie hier vielleicht einfach unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Richtigkeit der letzten Behauptung ist notwendig, damit eine Bande bei 1643 cm^{-1} C=C-Schwingungen zugeordnet werden kann. Alternativ wäre auch eine Zuordnung zu einer OH-Deformationsschwingungsbande möglich. Wie sich aber bei der weiter unten diskutierten Temperaturrampe zeigen wird, ist diese Zuordnung zu OH-Schwingungen eher unwahrscheinlich. Das Entstehen ungesättigter Strukturen weist auf eine oxidative Dehydrierung der Isobuttersäure zur Methacrylsäure hin. An der Bande bei 1643 cm^{-1} ist eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ bei 1714 cm^{-1} angesiedelt. Hierbei handelt es sich um eine C=O-Schwingung. Da sie gegenüber den C=O-Banden der gasförmigen Isobuttersäure deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, gehört sie zu einem Adsorbat, bei dem die Bindung an den Katalysator über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt. Dieses Adsorbat ist nur relativ locker gebunden, da es unter N_2 sofort desorbiert. Banden bei 1555, 1475, 1368, 1306, 1280 und 1236 cm^{-1} sollten einem Oberflächencarboxylat der Isobuttersäure zugeordnet werden.

Das Umschalten auf N_2 bewirkt lediglich geringfügige Veränderungen des Spektrums. Neben der bereits oben erwähnten Schulter bei 1714 cm^{-1} verschwindet auch der breite Bereich von 3200 bis 2200 cm^{-1} . Alle anderen Banden haben etwas an Intensität verloren, weisen aber, bis auf geringfügige Verschiebungen um bis zu 3 cm^{-1} , die gleichen Bandenlagen auf wie unter Isobuttersäure.

Wird die Temperatur erhöht, erfolgt genau wie bei Isobutyraldehyd und Acrolein ein kontinuierlicher Basislinienanstieg, der mit einer Reduktion des Katalysators erklärt werden kann. Acrolein, Isobutyraldehyd und Isobuttersäure können daher den Katalysatorsauerstoff bei niedrigeren Temperaturen aktivieren als die anderen untersuchten Sondenmoleküle. Die OH-Valenzschwingungsbanden verlieren bei der Temperaturerhöhung erst oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ signifikant an Intensität. Bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ finden sich sogar Banden negativer Intensität bei 3450 und 3200 cm^{-1} . Die Bande bei 1642 cm^{-1} verliert von Beginn an Intensität und ist ab $200\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr nachweisbar. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich dabei doch, zumindest teilweise, auch um C=C-Schwin-

gungen eines organischen Adsorbates handeln muß. Im gleichen Temperaturbereich verschwinden nämlich auch die C-H- und die Carboxylatbanden. Ab 150 °C bildet sich bereits langsam eine Bande aus, die bei 300 °C bei 1780 cm⁻¹ anzutreffen ist. Sie gehört, ebenso wie die ab 200 °C entstandene breite Bande bei 1560 cm⁻¹, zu Coke-Ablagerungen auf dem Katalysator. Sobald O₂ in die Zelle eindosiert wird, beobachtet man eine kurze heftige CO₂-Entwicklung. Gleichzeitig beginnt die Basislinie wieder abzufallen, was für eine Reoxidation des Katalysators spricht. Im OH-Valenzschwingungsbereich wird die Bande bei 3450 cm⁻¹ intensiver, was mit einem fortschreitenden Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen erklärt werden kann. Die Banden bei 3200 und 1414 cm⁻¹ lassen sich nicht mehr nachweisen. Eine nicht zu erkennende Bande negativer Intensität im OH-Deformationsschwingungsbereich bei ca. 1600 cm⁻¹ wird durch die Coke-Banden überdeckt. Die Coke-Banden haben an Intensität verloren. Eindeutig zu erkennen ist nur noch eine breite Bande bei 1560 cm⁻¹.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen entsteht sich bei der Behandlung mit Isobuttersäure eine intensive Bande negativer Intensität bei 1092 cm⁻¹. Dies bedeutet, daß durch die Strukturveränderung des Katalysators bei der Behandlung P-O-Gruppen verlorengehen. Schwächere Banden negativer Intensität erkennt man bei 1041, 1013, 1004 und 926 cm⁻¹. Sie sprechen für eine geringe Beteiligung von V=O, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen an der Adsorption. Unter N₂ haben alle Banden deutlich an Intensität verloren und lassen sich praktisch nicht mehr nachweisen. Durch die Temperaturerhöhung auf 300 °C bilden sich wieder schwache Banden negativer Intensität bei 1084, 1034, 1011, 997 und 915 cm⁻¹ aus. Die höhere Intensität der Banden deutet auf eine Beeinflussung der P-O-Gruppen sowie eine bevorzugte Reaktion unter Verlust von eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen hin. Durch die Behandlung mit O₂ verschwinden alle Banden vollständig, so daß die Katalysatorstruktur bei der Reoxidation wieder hergestellt wird.

8.7 Adsorption auf oxidiertem $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bei 100 °C

Bei allen Versuchen entstehen insbesondere bei 300 °C Banden negativer Intensität von 2050 bis 1800 cm^{-1} , die auf den Verlust von Oberton- und Kombinationsschwingungen der Metall-Sauerstoff-Gruppen zurückzuführen sind. Sie verschwinden wieder durch die Behandlung mit N_2 / O_2 . Eine CO_2 -Entwicklung tritt bei keinem der Versuche während der Aufgabe der organischen Moleküle auf. Die Adsorption führt also maximal zu einer Aktivierung des Adsorbates. Die Reaktion zu den Totaloxidationsprodukten findet nicht statt.

8.7.1 Methacrolein

Genau wie bei dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz entsteht bei diesem Versuch, während der Methacroleinaufgabe eine Bande bei 1639 cm^{-1} , bevor Methacrolein in der Gasphase sichtbar wird. Diese Bande kann einer C=C-Doppelbindung eines Adsorbates zugeordnet werden. Die Basislinie steigt, im Gegensatz zu dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz, nicht signifikant an, so daß der Mischoxidkatalysator praktisch nicht oder zumindest deutlich weniger als das Heteropolysäuresalz reduziert wird.

Das Adsorbatspektrum unter Methacrolein zeigt eine OH-Valenzschwingungsbande bei 3410 cm^{-1} , an die sich eine breite Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bis ca. 2000 cm^{-1} anschließt. Auf dieser Schulter sind zwei C-H-Valenzschwingungsbanden bei 2965 und 2939 cm^{-1} aufgesetzt. Ansatzweise erkennt man auch Banden negativer Intensität bei 3230 und 1419 cm^{-1} , was für einen Verlust von Kristallwasser spricht. Zwei Banden im C=O-Valenzschwingungsbereich bei 1732 und 1695 cm^{-1} liegen bei höheren bzw. niedrigeren $\tilde{\nu}$ als die C=O-Banden des gasförmigen Methacroleins (1727 und 1711 cm^{-1}). Genau wie bei dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz kann man daher davon ausgehen, daß das Spektrum durch eine Überlagerung von mindestens zwei Adsorbatspezies zustande kommt. Deren Zuordnung erfolgt analog zu der beim Heteropolysäuresalz getroffenen. Es handelt sich bei den beiden Adsorbatformen um Oberflächenspezies, deren Adsorption zum einen entweder über die C=C-Bindung oder einen nucleophilen Katalysatorsauerstoff am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe erfolgt und zum anderen über den Sauerstoff der C=O-Gruppe. Vermutlich wird die Bande bei 1732 cm^{-1} wieder

von einem carbonylisch gebundenen und die Bande bei 1695 cm^{-1} von einem koordinativ gebundenen Methacrolein analog den Acroleinzwischenstufen (vgl. Tab. 3-1) verursacht. Eine C=C-Bande ist nicht nachzuweisen, was aber auch an einer Überdeckung durch die intensive OH-Deformationsschwingungsbande bei 1614 cm^{-1} liegen könnte. Eine Schulter bei 1568 cm^{-1} (antisymmetrische Carboxylatschwingung) und Banden bei 1456 (antisymmetrische CH_3 -Schwingung), 1387 (symmetrische Carboxylatschwingung und CH_3 -Deformationsschwingung), 1318 und 1245 cm^{-1} werden nach [72] von einem Oberflächenmethacrylat hervorgerufen. Dies erklärt die entstandenen OH-Banden. Gleichzeitig heißt das wieder, daß das Methacrolein bereits bei diesen niedrigen Temperaturen aktiviert und zu dem Zielprodukt der Selektivoxidation umgesetzt wird. Die Methylgruppe bleibt dabei intakt.

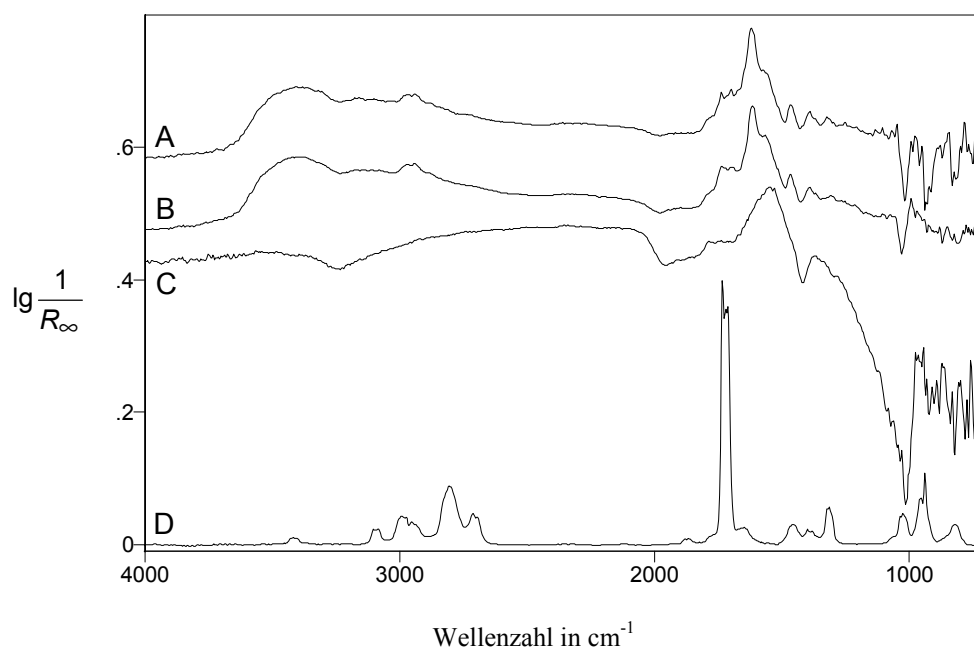


Abb. 8-39 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Methacrolein in N_2 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, C: N_2 -Spülung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, D: gasförmiges Methacrolein über KBr bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Schaltet man von Methacrolein auf N_2 -Spülung um, so lassen sich praktisch keine Unterschiede erkennen. Die OH-Banden und C-H-Banden sind minimal verschoben. Die Methacrylatbanden liegen jetzt bei 1560 , 1460 , 1387 und 1294 cm^{-1} . Auch die C=O-

Bande bei 1731 cm^{-1} bleibt erhalten. Interessanterweise ist bei 1695 cm^{-1} die C=O-Bande nicht wie bei dem Heteropolysäuresalz verschwunden, sondern nach wie vor vorhanden, wenn auch nach 1688 cm^{-1} verschoben. Im Gegensatz zu dem Heteropolysäuresalz ist dieses koordinativ gebundene Methacrolein also auf dem Mischoxidkatalysator fester gebunden und wird nicht durch die Spülung mit N_2 entfernt. Es könnte sich daher auch um ein über Wasserstoffbrücken gebundenes Methacrolein handeln.

Durch die Temperaturerhöhung verschwinden die OH-Banden positiver Intensität im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich zwischen 250 und 300 °C. Bei 300 °C treten deutliche Banden negativer Intensität bei 3230 und 1419 cm^{-1} auf, was mit einem Verlust von Kristallwasser erklärt werden kann. Außerdem erfährt die Basislinie einen deutlichen Anstieg mit steigender Temperatur. Dies ist ein Zeichen für eine Reduktion des Katalysators. Am Anfang (insbesondere während der ersten 50 °C) ist dieser Anstieg schwach ausgeprägt. Der letzte Sprung von 250 auf 300 °C bringt den größten Anstieg. Die C-H-Valenzschwingungsbanden lassen sich ab 200 °C nicht mehr nachweisen. Die Banden im C=O-Schwingungsbereich verlieren ebenfalls mit steigender Temperatur an Intensität. Eine neue Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ bildet sich aber im Gegensatz zu dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz und den Versuchen mit Acrolein nicht aus. Die Intensität der Methacrylatbanden nimmt mit steigender Temperatur ab. Sie sind ab 250 °C nicht mehr eindeutig nachweisbar. Einzige Ausnahme bildet die Bande bei 1560 cm^{-1} , die sich verbreitert und bei 300 °C ein Maximum bei 1530 cm^{-1} aufweist. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine Coke-Bande. Wird auf N_2 / O_2 umgeschaltet, so entsteht kurzfristig etwas CO_2 . Die Basislinie, die beim Aufheizen angestiegen war, sinkt jetzt wieder ab, was auf eine Reoxidation des Katalysators schließen lässt. Ansonsten bleiben die Banden negativer Intensität im Bereich der OH-Schwingungen erhalten. Einer Coke-Schicht können eine scharfe Bande bei 1792 cm^{-1} und eine breite mit Maxima bei 1590 und 1553 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Bande bei 1792 cm^{-1} bildet sich bei diesem Versuch erst durch die Zufuhr von Sauerstoff aus.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen kann man unter Methacrolein Banden negativer Intensität bei 1010, 925 und 820 cm^{-1} erkennen. Dies deutet auf eine Reduktion des Katalysators und einen Verlust von terminalen und verbrückten Metall-Sauerstoff-Banden hin. Nach dem Umschalten auf N_2 lässt sich nur noch eine schwache Bande negativer Intensität bei 1024 cm^{-1} detektieren. Das Aufheizen bewirkt eine Verschie-

bung der Bande negativer Intensität nach 1007 cm^{-1} , verbunden mit einer deutlichen Intensivierung und der Ausbildung einer Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Durch die Zufuhr von O_2 bildet sich diese Bande wieder vollständig zurück, was für die gute Reoxidierbarkeit des Katalysators spricht.

8.7.2 Acrolein

Bevor Banden von gasförmigem Acrolein sichtbar werden, entsteht hier, ähnlich wie bei dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz, eine Bande bei 1665 cm^{-1} , die entweder einer C=C-Doppelbindung oder einer drastisch nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschobenen C=O-Schwingung eines Adsorbates zugeordnet werden kann. Die Basislinie steigt, im Gegensatz zu dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz, nicht signifikant an, so daß der Mischoxidkatalysator praktisch nicht oder zumindest deutlich weniger als das Heteropolysäuresalz reduziert wird.

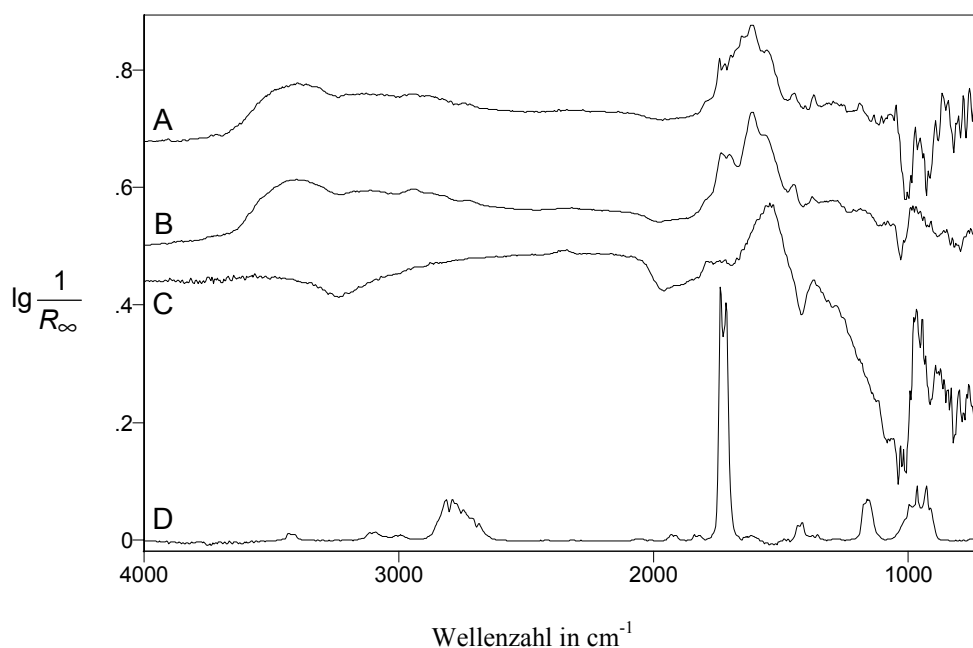


Abb. 8-40 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Acrolein in N_2 bei 100°C , B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100°C , C: N_2 -Spülung bei 300°C , D: gasförmiges Acrolein über KBr bei 100°C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Das IR-Spektrum unter Acrolein zeigt bei 3400 cm^{-1} eine OH-Valenzschwingungsbande. An diese Bande schließt sich eine breite Schulter nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bis ca. 2000 cm^{-1} an. Auf dieser Schulter kann man schwache C-H-Banden bei 2947 , 2880 und 2731 cm^{-1} erkennen. Eine schwache Bande negativer Intensität bei 3230 cm^{-1} deutet zusammen mit einer Bande negativer Intensität bei 1409 cm^{-1} einen Kristallwasserverlust an. Zwei Banden bei 1736 und 1717 cm^{-1} werden durch Konzentrationsschwankungen des gasförmigen Acroleins (1731 und 1712 cm^{-1}) hervorgerufen. Wie sich bei dem Spektrum unter N_2 weiter unten zeigen wird, liegen aber auch in diesem Bereich Adsorbatbanden, so daß diese Banden bereits davon mitverursacht werden können. Eine Bande bei 1692 cm^{-1} wird einer C=O-Schwingung zugeordnet. Da sie gegenüber den C=O-Schwingungen des gasförmigen Acroleins deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, kann man eine Adsorption über den Sauerstoff der C=O-Gruppe postulieren, da dabei eine Schwächung der C=O-Bindung eintritt. Diese Bande wurde auch bei dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz nachgewiesen und sollte daher der gleichen koordinativ gebundenen Oberflächenspezies zugeordnet werden. Die zugehörige C=C-Bande liegt bei diesem Versuch bei 1649 cm^{-1} . Eine Bande bei 1610 cm^{-1} stellt eine OH-Deformationsschwingungsbande dar. Banden bei 1551 , 1442 und 1365 cm^{-1} können von einem Oberflächenacrylat hervorgerufen werden. Es handelt sich dabei um eine antisymmetrische und eine symmetrische Carboxylatschwingung sowie um eine C-H-Deformationsschwingung [73]. Dies bedeutet, daß das Acrolein bereits bei diesen niedrigen Temperaturen aktiviert und zu einem Adsorbat umgesetzt wird, welches dem Zielprodukt der Selektivoxidation bereits sehr nahe kommt.

Das Umschalten auf N_2 bewirkt einige Veränderungen des Adsorbatspektrums. Während neben den Acrylatbanden auch die OH- und C-H-Banden bis auf minimale Verschiebungen um $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$, unter Beibehaltung ihrer Intensitäten, erhalten bleiben, fällt auf, daß die Banden bei 1692 und 1649 cm^{-1} nicht mehr nachgewiesen werden können. Das koordinativ gebundene Acrolein ist also relativ locker gebunden und kann daher als eine der ersten Zwischenstufen bei der Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure betrachtet werden. Zwei neue Banden sind bei 1727 und 1699 cm^{-1} entstanden. Dieses Phänomen trat auch bei dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz auf. Genau wie dort sollten diese Banden nach [73] zwei verschiedenen Oberflächenspezies zuzuordnen sein, nämlich einem carbonylisch gebundenen und einem über Wasserstoffbrücken gebundenen Acrolein (vgl. Tab. 3-1).

Wird die Temperatur erhöht, so beobachtet man bis 250 °C ein Verschwinden der OH-Banden positiver Intensität im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich. Die Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} werden bei 300 °C intensiver ausgebildet. Die Basislinie erfährt einen Anstieg. Dieser ist während der ersten 50 °C sehr schwach, die nächsten 50 °C etwas stärker und danach sehr stark ausgeprägt. Die C-H-Valenzschwingungsbanden können ab 200 °C nicht mehr nachgewiesen werden. Die Banden bei 1727 und 1699 cm^{-1} verlieren mit steigender Temperatur an Intensität und lassen sich ab 200 °C nur noch als eine Bande bei 1704 cm^{-1} nachweisen. Bei höheren Temperaturen wird diese Bande immer schwächer, um bei 300 °C nur noch als ange deutete Bande bei 1718 cm^{-1} vorzuliegen. Parallel zu dem Verschwinden dieser Banden entsteht aus einer schwachen Schulter eine Bande geringer Intensität bei 1781 cm^{-1} . Die Acrylatbanden verlieren mit steigender Temperatur ebenfalls an Intensität. Bei 300 °C kann nur noch eine Bande bei 1530 cm^{-1} nachgewiesen werden. Hierbei könnte es sich um eine antisymmetrische Valenzschwingung eines Oberflächenacrylates handeln. In Kombination mit der Bande bei 1777 cm^{-1} erscheint aber eine Zuordnung zu einer Coke-Schicht als die sinnvollere Alternative. Wird auf N_2 / O_2 umgeschaltet, so entsteht kurzfristig etwas CO_2 . Die Basislinie, die bei dem Aufheizen angestiegen war, sinkt jetzt wieder ab, was auf eine Reoxidation des Katalysators schließen läßt. Ansonsten bleiben die Banden negativer Intensität im Bereich der OH-Schwingungen erhalten. Einer Coke-Schicht können eine scharfe Bande bei 1792 cm^{-1} und eine breite Bande mit Maxima bei 1593 und 1554 cm^{-1} zugeordnet werden.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen erkennt man unter Acrolein Banden negativer Intensität bei 1004, 992 und 952 cm^{-1} . Dies deutet auf eine Reduktion des Katalysators und einen Verlust von terminalen und verbrückten Metall-Sauerstoff-Banden hin. Nach dem Umschalten auf N_2 ist nur noch eine schwache Bande negativer Intensität bei 1023 cm^{-1} zu erkennen. Das Aufheizen bewirkt eine Verstärkung der Banden negativer Intensität. Man findet jetzt bei 1034, 1017 und 1003 cm^{-1} einen Dreierpeak mit einer ausgeprägten Bande negativer Intensität nach höheren $\tilde{\nu}$. Durch die Zufuhr von O_2 bildet sich diese Bande wieder vollständig zurück, was für die gute Reoxidierbarkeit des Katalysators spricht.

8.7.3 Methacrylsäure

Bei der Aufgabe der Methacrylsäure kann man bei diesem Versuch, im Gegensatz zu dem Versuch auf dem Heteropolysäuresalz, keine eindeutigen Banden erkennen, bevor die Gasphasenbanden der Methacrylsäure sichtbar werden. Die Basislinie steigt nicht an. Der Katalysator wird also nicht reduziert. Die gleiche Beobachtung macht man auch an dem Heteropolysäuresalz.

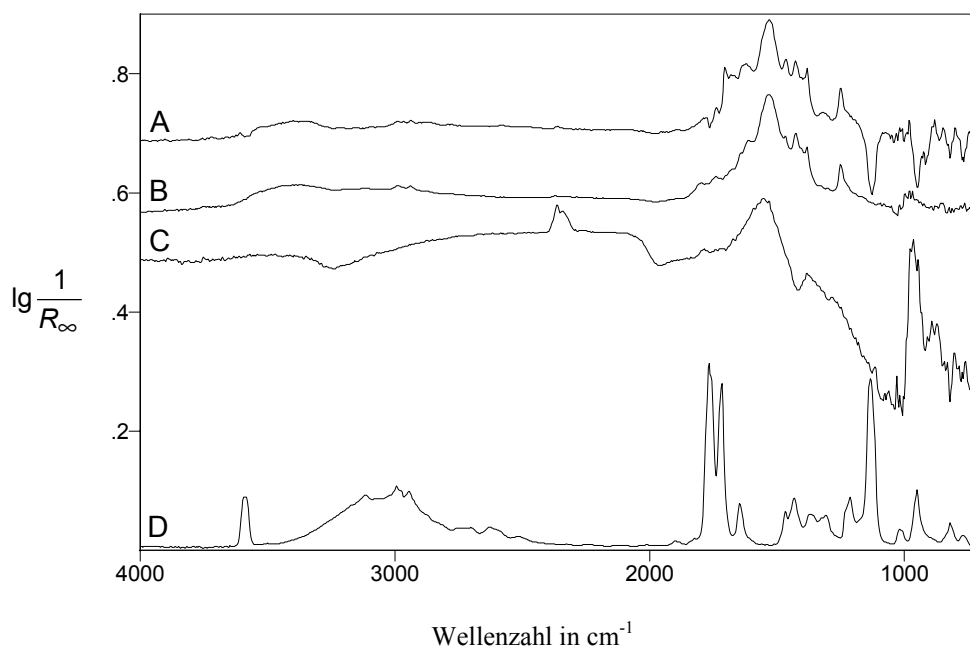


Abb. 8-41 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Methacrylsäure in N_2 bei 100 °C, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100 °C, C: N_2 -Spülung bei 300 °C, D: gasförmige Methacrylsäure über KBr bei 100 °C. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Unter Methacrylsäure erkennt man OH-Valenz- bzw. Deformationsschwingungsbanden bei 3400 und 1615 cm^{-1} . Um diese Banden auszubilden, ist eine H-Abstraktion aus der Methacrylsäure nötig. Methacrylatbanden bei 1526, 1460, 1423, 1379 und 1245 cm^{-1} können diese H-Abstraktion erklären. Sie weichen nur wenig von den Banden auf dem Heteropolysäuresalz (vgl. Kapitel 8.6.3) und damit von den in der Literatur [72] beschriebenen Banden ab. Hinweise auf den Verlust von Kristallwasser lassen sich nicht finden. Im C-H-Valenzschwingungsbereich kann man nur ganz schwache Banden bei

2987 und 2935 cm^{-1} erkennen. Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} , die C-H-Schwingungen ungesättigter Verbindungen zuzuordnen sind, können nicht nachgewiesen werden. Da aber auch bei der gasförmigen Methacrylsäure solche Banden kaum zu erkennen sind und die Adsorbatbanden im C-H-Bereich ohnehin nur geringe Intensitäten aufweisen, sollte aus dieser Beobachtung nicht geschlossen werden, daß ungesättigte Strukturen fehlen. Neben zwei schwachen Banden negativer Intensität von C=O-Schwingungen der gasförmigen Methacrylsäure bei 1765 und 1715 cm^{-1} lassen sich noch zwei Banden bei 1700 und 1675 cm^{-1} nachweisen. Hierbei sollte es sich bei der Bande bei 1700 cm^{-1} um eine C=O-Schwingungsbande handeln, die von einem Adsorbat hervorgerufen wird, bei dem die Bindung an den Katalysator über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt, da dies eine Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ zur Folge hat. Die Bande bei 1675 cm^{-1} stellt entweder eine C=C-Schwingung desselben Adsorbates dar, da sie, ebenso wie die zuvor beschriebene Bande, nach dem Umschalten auf N_2 verschwunden ist oder wird von einer C=O-Schwingung eines weiteren analog gebundenen Adsorbates (eventuell an andere Zentren) verursacht. Aufgrund der Bandenlage sollte die letzte Zuordnung favorisiert werden. Diese Adsorbate sind also nur relativ locker an die Oberfläche gebunden. Die gleiche Beobachtung tritt an dem Heteropolysäuresalz auf.

Das Umschalten auf N_2 hat bei den meisten Banden lediglich geringfügige Verschiebungen um maximal 4 cm^{-1} zur Folge. Auch die Bandenintensitäten bleiben bei diesen Banden erhalten. Eine Ausnahme von dieser Beobachtung stellen zunächst einmal die oben erwähnten Banden bei 1700 und 1675 cm^{-1} dar, die nicht mehr nachgewiesen werden können und daher von einer leicht desorbierbaren, schwach gebundenen Oberflächenspezies stammen. Die OH-Bande bei 1615 cm^{-1} ist nach 1606 cm^{-1} verschoben. Zusätzlich erkennt man jetzt eine Bande bei 1636 cm^{-1} , die unter Methacrylsäure als Schulter an der Bande bei 1615 cm^{-1} bereits vorhanden war. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine C=C-Valenzschwingung, die zeigt, daß diese Gruppierung bei der Adsorption unangetastet bleibt. Eine schwache Bande bei 1735 cm^{-1} ließe sich ebenfalls einem Adsorbat zuordnen, bei dem eine Adsorption über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt. Im Gegensatz zu den koordinativ gebundenen Spezies, die unter N_2 immer sofort desorbieren, könnte dieses Adsorbat über Wasserstoffbrücken an den Katalysator gebunden sein. Außerdem ist noch eine schwache Bande bei 1794 cm^{-1} vorhanden, die auf bereits entstandene Coke-Ablagerungen hinweist.

Erhöht man die Temperatur schrittweise auf 300 °C, finden anfangs nur geringe Veränderungen der Basislinie statt. Erst bei dem Übergang von 250 zu 300 °C erfolgt ein starker Basislinienanstieg, was mit einer Reduktion des Katalysators erklärt werden kann. Bis 250 °C verschwinden die beiden OH-Banden. Bei 300 °C erkennt man schwache Banden negativer Intensität bei 3240 und 1409 cm⁻¹, die einen Verlust von Kristallwasser anzeigen. Die Banden bei 1735 und 1636 cm⁻¹ sind ab 200 °C nicht mehr nachweisbar, so daß sie eventuell von derselben Oberflächenspezies hervorgerufen werden. Die C-H-Banden verschwinden in dem gleichen Temperaturbereich. Die Bande bei 1793 cm⁻¹ verschiebt sich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ (300 °C: 1779 cm⁻¹). Diese neue Lage ist ein weiteres Indiz für die Zuordnung zu Coke-Ablagerungen, da diese typischerweise bei solchen $\tilde{\nu}$ anzutreffen sind. Die Methacrylatbanden verlieren mit steigender Temperatur an Intensität und lassen sich bei 300 °C nicht mehr erkennen. Dies gilt vermutlich auch für die Bande bei 1530 cm⁻¹. An ihrer Stelle bildet sich jedoch eine breite Bande bei 1546 cm⁻¹ aus, die zusammen mit der Bande bei 1779 cm⁻¹ durch entstehende Coke-Ablagerungen hervorgerufen werden sollte. Eine weitere Beobachtung kann man bei 300 °C machen. Hier sind CO₂-Banden zu erkennen, die auf eine erhöhte CO₂-Konzentration in unmittelbarer Nähe des Katalysators schließen lassen, die durch die Verbrennung der Adsorbate verursacht werden. Da kein O₂ in der Gasphase anwesend ist, muß der benötigte Sauerstoff entweder vom Katalysator oder von den Adsorbaten geliefert werden. Interessant ist diese Beobachtung vor allem daher, weil bei keinem der bisherigen Versuche (auch nicht bei dem Heteropolysäuresalz) eine solche Erscheinung auftrat. Durch die Umschaltung auf N₂ / O₂ wird kurzfristig vermehrt CO₂ produziert. Die Intensität der CO₂-Banden sinkt aber rasch wieder auf den bereits unter N₂ beobachteten Wert ab. Die Basislinie sinkt deutlich ab, was mit einer Reoxidation des Katalysators erklärt werden kann. Die Banden negativer Intensität bei 3230 und 1408 cm⁻¹ bleiben in etwa mit gleicher Intensität vorhanden, so daß ein weiterer Kristallwasserverlust nicht vorliegt. Die Coke-Banden, insbesondere die breite bei 1546 cm⁻¹, verlieren deutlich an Intensität. Die von der Methacrylsäure gebildeten Coke-Ablagerungen können also auf dem Mischoxidkatalysator im Gegensatz zu dem Heteropolysäuresalz zumindest teilweise abgebrannt werden.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen zeigen sich unter Methacrolein zwei Banden negativer Intensität bei 944 und 911 cm⁻¹, die unter N₂ nicht mehr nachgewiesen werden können. Nach dem Aufheizen auf 300 °C entsteht eine intensive Bande ne-

gativer Intensität bei 1004 cm^{-1} mit einer deutlichen Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$. Die Behandlung mit O_2 führt zu einem vollständigen Verschwinden dieser Bande.

8.7.4 Acrylsäure

Wenn die Acrylsäure auf den Katalysator aufgegeben wird, erkennt man eine entstehende Bande bei 1680 cm^{-1} , unmittelbar bevor die Banden der gasförmigen Acrylsäure sichtbar werden. Wie sich weiter unten zeigen wird, gehört diese Bande zu einer Oberflächenspezies, die lediglich schwach an den Katalysator gebunden ist. Ein Basislinienanstieg kann kaum beobachtet werden, so daß eine Reduktion des Katalysators nur in geringem Maße erfolgt.

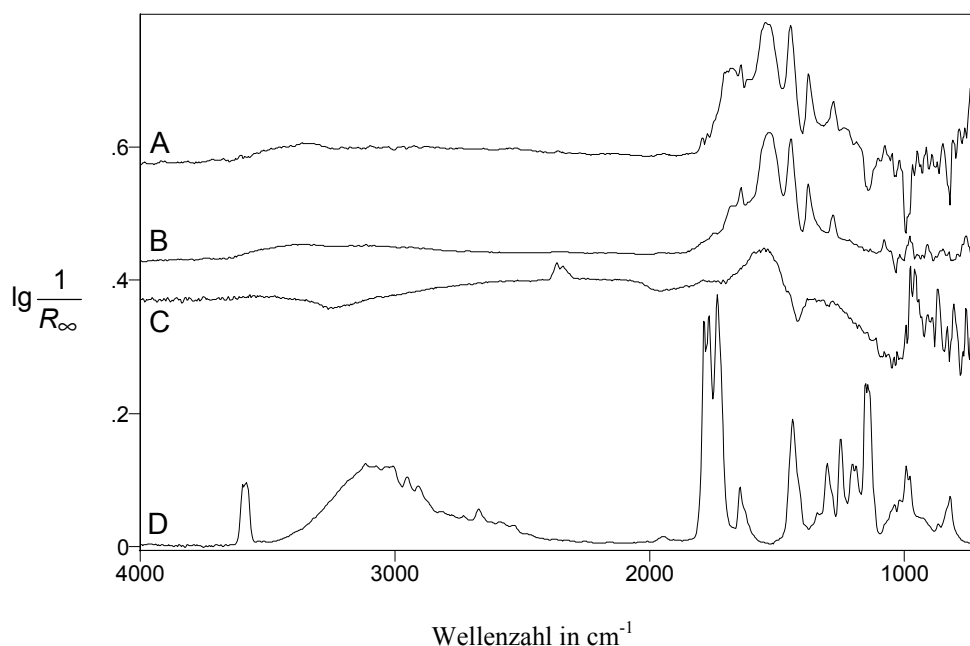


Abb. 8-42 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Acrylsäure in N_2 bei 100 °C , B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100 °C , C: N_2 -Spülung bei 300 °C , D: gasförmige Acrylsäure über KBr bei 100 °C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Während der Behandlung mit Acrylsäure treten mehrere Adsorbatbanden auf. Im Gegensatz zu dem Versuch an dem Heteropolysäuresalz und in Übereinstimmung mit allen

anderen bisher gemachten Versuchen finden sich bei diesem Versuch wieder Banden, die einer relativ locker gebundenen Oberflächenspezies angehören. Die Bande bei 1692 cm^{-1} wird einer C=O-Schwingung der über den Sauerstoff der C=O-Gruppe an den Katalysator gebundenen Acrylsäure zugeordnet. Die Bande bei 1675 cm^{-1} wird, da sie bei der nachfolgenden N_2 -Spülung ebenfalls verschwindet, vermutlich von dem gleichen Adsorbat hervorgerufen. Bei ihr könnte es sich um eine C=C-Schwingungsbande handeln. Alternativ käme auch eine Zuordnung zu einer C=O-Schwingung einer weiteren, eventuell an anderen Zentren adsorbierten, analog gebundenen Spezies in Frage. C-H-Schwingungen lassen sich bei diesem Adsorbat nicht nachweisen. Im Bereich der OH-Schwingungen findet man bei 3350 cm^{-1} eine schwache breite Valenzschwingungsbande und eine schwache Deformationsschwingungsbande bei 1605 cm^{-1} . Verursacht werden beide durch die H-Abstraktion bei der Adsorption der Acrylsäure als Acrylat. Die Acrylatbanden liegen bei $1638, 1542, 1442, 1372$ und 1275 cm^{-1} . Nach [73] handelt es sich bei der ersten Bande um eine C=C-Schwingung und bei der vierten um eine C-H-Deformationsschwingung. Die zweite und die dritte Bande werden nach Tab. 8-4 von Carboxylatschwingungen hervorgerufen. Hinweise auf den Verlust von Kristallwasser können hier genauso wenig gefunden werden, wie bei dem Versuch mit Methacrylsäure. Bei beiden Versuchen mit den zugehörigen Aldehyden treten dagegen solche Banden auf.

Wenn auf N_2 umgestellt wird, verlieren die Banden bei 1692 und 1675 cm^{-1} deutlich an Intensität, was für eine schwach gebundene Oberflächenspezies spricht. Zurück bleibt nur noch eine Schulter bei 1669 cm^{-1} . Außerdem ist bei 1753 cm^{-1} eine weitere Schulter zu erkennen, die ebenfalls gegenüber den Gasphasenbanden der Acrylsäure (1781 und 1765 cm^{-1}) nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, so daß die Adsorption über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgen muß. Allerdings könnte es sich hierbei, genau wie bei dem Versuch mit Methacrylsäure, um ein über Wasserstoffbrücken gebundenes Adsorbat handeln. Die Acrylatbanden bleiben mit unveränderter Bandenlage und –intensität erhalten. Die sowieso nur schwach ausgebildeten OH-Banden haben etwas an Intensität verloren. Im Bereich der Deformationsschwingungen läßt sich die OH-Bande aufgrund der intensiven Acrylatbanden nicht mehr nachweisen.

Erhöht man die Temperatur, findet ein Anstieg der Basislinie statt. Insbesondere bei dem Wechsel von 250 nach 300 °C erfolgt der intensivste Anstieg. Ab 250 °C lassen

sich keine OH-Banden mehr nachweisen. Bei 300 °C erkennt man statt dessen Banden negativer Intensität bei 3200 und 1414 cm^{-1} . Dies zeigt einen Verlust von Kristallwasser an. Die beiden Schultern bei 1753 und 1669 cm^{-1} können ab 200 °C nicht mehr detektiert werden. An ihrer Stelle entsteht eine Schulter bei 1785 cm^{-1} . Von den Acrylatbanden ist die Bande bei 1638 cm^{-1} bereits ab 250 °C nicht mehr zu identifizieren. Die übrigen Acrylatbanden sind bis 300 °C verschwunden. Bei 1546 cm^{-1} ist eine breite Bande entstanden, die zusammen mit der Schulter bei 1785 cm^{-1} Coke-Ablagerungen angehört. Genau wie bei dem Versuch mit Methacrylsäure an dem gleichen Katalysator tritt bei diesem Versuch eine CO_2 -Entwicklung bei 300 °C auf. Da auch hier kein O_2 zugegen ist, muß der Sauerstoff aus dem Katalysator oder den Adsorbaten stammen. Die O_2 -Zufuhr führt kurzfristig zu einer erhöhten CO_2 -Produktion. Anschließend stellt sich wieder der Wert ein, der zuvor auch ohne O_2 in der Gasphase vorlag. Daraus kann man schließen, daß die Menge an aus den Adsorbaten gebildetem CO_2 weder von dem in der Gasphase zur Verfügung gestellten O_2 abhängt, noch von dem Oxidationszustand des Katalysators. Die Basislinie sinkt nämlich während der O_2 -Zufuhr ab, was ein Indiz für die Reoxidation des Katalysators und damit eine Erhöhung seines Oxidationszustandes, ist. Trotzdem stellt sich wieder der ursprüngliche CO_2 -Wert ein. Die kurzfristige Mehrproduktion an CO_2 läßt sich vermutlich durch den Abbrand von Adsorbaten erklären, die mit dem Gasphasensauerstoff reagieren können. Die beiden Banden negativer Intensität, die den Verlust von Kristallwasser anzeigen, sind durch die Reoxidation intensiver geworden, was auf einen weiteren Verlust des Kristallwassers schließen läßt. Die Coke-Banden haben deutlich an Intensität verloren und lassen sich nur noch schwach nachweisen. Auch hier zeigt sich, daß die von der Acrylsäure gebildeten Ablagerungen auf diesem Katalysator relativ gut entfernt werden können.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen erkennt man bei der Behandlung mit Acrylsäure eine intensivere und eine schwächere Bande negativer Intensität bei 988 und 814 cm^{-1} . Unter N_2 können sie nicht mehr nachgewiesen werden. Nach dem Aufheizen auf 300 °C ist eine intensive Bande negativer Intensität bei 1010 cm^{-1} mit einer deutlichen Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ vorhanden. Sowohl die Bande als auch die Schulter verschwinden durch die Behandlung mit O_2 vollständig, was die gute Reoxidierbarkeit des Katalysators deutlich macht.

8.7.5 Isobutyraldehyd

Ähnlich wie auch bei der Behandlung des Heteropolysäuresalzes mit Isobutyraldehyd entsteht eine Adsorbatbande, bevor die Banden des gasförmigen Isobutyraldehydes sichtbar werden. Sie liegt bei 1680 cm^{-1} und sollte einer C=O-Schwingung oder einer C=C-Schwingung zuzuordnen sein. Für den letzteren Fall wäre dies ein Hinweis auf die oxidative Dehydrierung des Isobutyraldehydes zu Methacrolein. Die Basislinie erfährt während der Behandlung einen Anstieg, so daß der Katalysator reduziert wird.

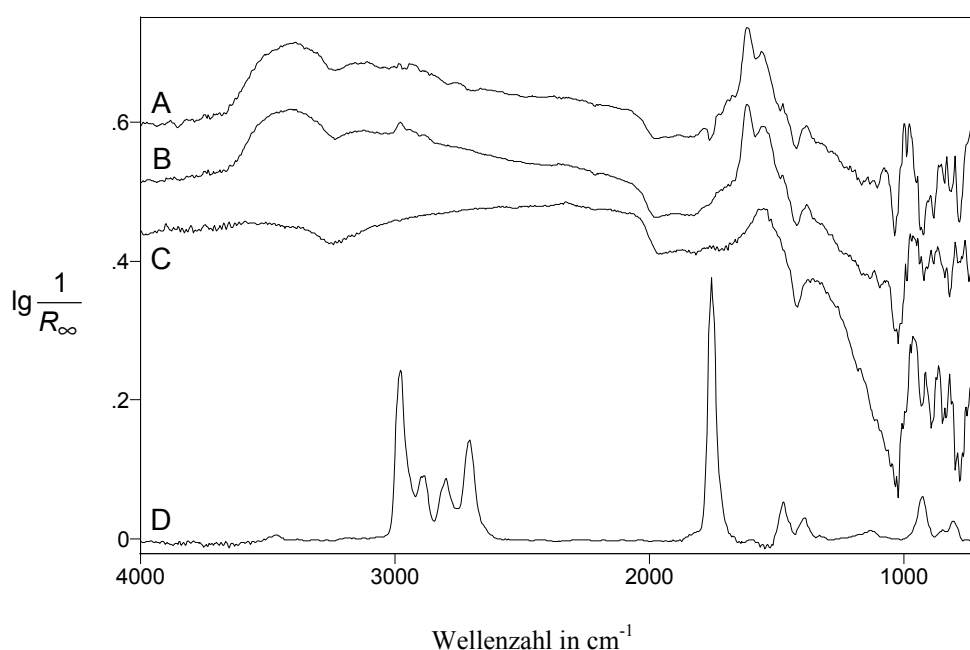


Abb. 8-43 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{12}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 5 % Isobutyraldehyd in N_2 bei 100°C , B: nachfolgende N_2 -Spülung bei 100°C , C: N_2 -Spülung bei 300°C , D: gasförmiger Isobutyraldehyd über KBr bei 100°C . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Während der Behandlung mit Isobutyraldehyd erkennt man eine intensive OH-Bande im Valenzschwingungsbereich bei 3400 cm^{-1} mit einer breiten Schulter bis 2000 cm^{-1} . Die zugehörige Bande im Deformationsschwingungsbereich liegt bei 1611 cm^{-1} . Auf den Verlust von Kristallwasser weisen zwei Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} hin. Daneben findet man zwei schwache Banden bei 1688 und 1668 cm^{-1} . Die Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ wird vermutlich durch eine C=O-Schwingung eines über den

Sauerstoff der C=O-Gruppe adsorbierten Moleküles hervorgerufen, kann aber auch auf ein Adsorbat des entstandenen Methacroleins hinweisen, da dort ebenfalls eine solche Bande auftritt. Die Bande bei 1668 cm^{-1} wird dagegen von einer C=C-Doppelbindung verursacht, die auf eine Dehydrierung des Isobutyraldehydes schließen läßt. Ähnliches wurde auch bei dem analogen Versuch mit dem Heteropolysäuresalz beobachtet (vgl. Kapitel 8.6.5). Von 3000 bis 2750 cm^{-1} finden sich noch mehrere schwache C-H-Banden. Außerdem liegen bei 1554 , 1471 und 1380 cm^{-1} Banden, die den Methacrylatbanden, die bei dem analogen Versuch mit Methacrylsäure bzw. Methacrolein entstehen, sehr ähnlich sind. Im Gegensatz zu den vermeintlichen Carboxylatbanden, die auf dem Heteropolysäuresalz auftreten, sind die Banden hier gut ausgebildet. Deshalb kann man davon ausgehen, daß neben der oxidativen Dehydrierung, die zu dem Methacrolein führt, auf dem Mischoxidkatalysator auch gleich eine Weiterreaktion zur Methacrylsäure abläuft. Eine C=O-Bande negativer Intensität bei 1752 cm^{-1} zeigt, daß die Gasphase in unmittelbarer Nähe des Katalysators an Isobutyraldehyd verarmt.

Nach dem Umschalten auf N_2 erkennt man nur wenige Veränderungen des Spektrums. Die OH-Banden und die Carboxylatbanden bleiben bei der gleichen Lage und mit der gleichen Intensität erhalten. Lediglich die Bande bei 1554 cm^{-1} ist nach 1545 cm^{-1} verschoben. Außerdem zeigt sich nun eine Bande bei 1526 cm^{-1} , die unter Isobutyraldehyd lediglich als Schulter zu sehen war. Die beiden Banden bei 1688 und 1668 cm^{-1} können nicht mehr sicher nachgewiesen werden. Im C-H-Schwingungsbereich liegen drei Banden bei 2979 , 2943 und 2889 cm^{-1} .

Durch die Temperaturerhöhung verlieren die OH-Banden von Beginn an Intensität und lassen sich ab 250 °C nicht mehr detektieren. Die C-H- und die Carboxylatbanden verschwinden im gleichen Temperaturbereich. Ab 250 °C ist nur noch eine breite Bande bei 1545 cm^{-1} nachzuweisen, die von Coke-Ablagerungen verursacht wird. Außerdem sind die Banden negativer Intensität bei 3250 und 1414 cm^{-1} , die einen Kristallwasserverlust anzeigen, besser zu erkennen. Die Basislinie erfährt während der ersten 50 °C nahezu keinen Anstieg. Danach erfolgt bis 300 °C ein deutlicher kontinuierlicher Anstieg, so daß der Katalysator weiter reduziert wird. Die Zudosierung von O_2 führt kurzfristig zu einer schwachen CO_2 -Entwicklung. Die Basislinie sinkt deutlich ab. Der Katalysator wird reoxidiert. Die Banden negativer Intensität bleiben in etwa gleich intensiv, so daß kein weiteres Kristallwasser abgegeben wird. Neben der breiten Coke-Bande

bei 1545 cm^{-1} , die etwas an Intensität verloren hat, ist bei 1788 cm^{-1} eine weitere Coke-Bande entstanden.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich bei der Behandlung mit dem Isobutyraldehyd Banden negativer Intensität bei 1030 , 917 , 877 und 775 cm^{-1} aus. Es scheinen also mehr Metall-Sauerstoff-Zentren von dem Isobutyraldehyd angegriffen zu werden als von den bisherigen Sondenmolekülen. Unter N_2 ist nur noch eine Bande negativer Intensität bei 1015 cm^{-1} zu sehen, die aber immer noch relativ intensiv ist. Nach dem Aufheizen auf 300 °C ist hier eine sehr intensive Bande mit einer starken Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ vorhanden. Dies könnte auf einen Verlust endständiger Metall-Sauerstoff-Gruppen hinweisen. Zusätzlich ist noch eine Bande negativer Intensität bei 775 cm^{-1} zu erkennen. Durch die Zufuhr von O_2 verschwinden diese Banden wieder vollständig, was die gute Reoxidierbarkeit des Katalysators zeigt. Die Banden negativer Intensität von 2050 bis 1800 cm^{-1} , die auf den Verlust von Oberton- und Kombinationschwingungen der Metall-Sauerstoff-Gruppen zurückzuführen sind, können bei diesem Versuch bereits unter Isobutyraldehyd recht deutlich nachgewiesen werden. Durch die Temperaturerhöhung werden sie noch einmal etwas intensiver. Durch die Behandlung mit N_2 / O_2 gehen sie verloren. Dies untermauert die stark reduzierende Wirkung des Isobutyraldehydes.

8.7.6 Isobuttersäure

Wenn Isobuttersäure auf den Katalysator aufgegeben wird, bildet sich zunächst eine Bande bei 1662 cm^{-1} aus, bevor die Banden der Gasphase sichtbar werden. Da im OH-Valenzschwingungsbereich keine entsprechenden Banden entstehen, sollte es sich um eine C=C-Bande handeln. Dies bedeutet, daß auch die Isobuttersäure eine Oxidehydrierung erfährt. Den gleichen Effekt beobachtet man auch bei dem Heteropolysäuresalz. Ein Basislinienanstieg tritt nicht auf, so daß keine Reduktion des Katalysators erfolgt.

Unter Isobuttersäure erkennt man zunächst einmal eine OH-Bande im Valenzschwingungsbereich bei 3400 cm^{-1} . Die zugehörige Deformationsschwingungsbande liegt bei 1620 cm^{-1} . Hinweise auf einen Kristallwasserverlust können bei diesem Versuch genauso wenig gefunden werden, wie bei den anderen beiden Versuchen mit den Säuren.

Die Behandlung mit den Aldehyden führt dagegen in allen Fällen zu einem Verlust von Kristallwasser. Bei 2979, 2943 und 2880 cm^{-1} sind drei recht intensive C-H-Valenzschwingungsbanden zu erkennen. Gegenüber den C-H-Schwingungen der gasförmigen Isobuttersäure erfolgt nur eine geringfügige Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$. Die Adsorption findet also unter weitgehendem Erhalt des gesättigten Kohlenstoffgerüsts statt. C-H-Banden ungesättigter Verbindungen treten oberhalb von 3000 cm^{-1} nicht auf. Wie aber aus den Gasphasenspektren von z. B. Acrolein zu sehen ist, besitzen die C-H-Banden der ungesättigten Verbindungen oftmals sehr geringe Intensitäten, so daß sie hier eventuell einfach unter der Nachweisgrenze liegen. Zwei Banden bei 1666 und 1650 cm^{-1} lassen sich unter dieser Annahme C=C-Schwingungen zuordnen. An der Bande bei höheren $\tilde{\nu}$ ist eine Schulter bei 1705 cm^{-1} angesiedelt. Hierbei handelt es sich um eine C=O-Schwingung. Da sie gegenüber den C=O-Banden der gasförmigen Isobuttersäure deutlich nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ verschoben ist, liegt ein Adsorbat vor, bei dem die Bindung an den Katalysator über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt. Dieses Adsorbat ist nur relativ locker gebunden, da es unter N_2 sofort desorbiert. Banden bei 1549, 1475, 1430, 1371, 1306 und 1223 cm^{-1} sollten einem Oberflächencarboxylat der Isobuttersäure angehören. Zwei Banden negativer Intensität bei den Werten der C=O-Schwingungen der gasförmigen Isobuttersäure zeigen, daß deren Konzentration am Katalysator durch die Adsorption abnimmt.

Schaltet man auf N_2 um, so treten einige geringfügige Veränderungen des Spektrums auf. Neben dem Verlust der bereits oben erwähnten Schulter bei 1705 cm^{-1} stellt man fest, daß sich an die OH-Valenzschwingungsbande jetzt eine sehr breite Schulter bis 2000 cm^{-1} anschließt. Alle anderen Banden haben etwas an Intensität verloren. Besonders ausgeprägt ist der Intensitätsverlust der Banden bei 1666, 1650 und 1612 cm^{-1} . Dies kann aber auch mit dem Verschwinden der Schulter bei 1705 cm^{-1} zusammenhängen. Die Bandenlagen bleiben, bis auf geringfügige Verschiebungen um bis zu 3 cm^{-1} , erhalten. Nur die Banden bei 1612 und 1525 cm^{-1} (vorher 1620 bzw. 1549 cm^{-1}) weisen größere Bandenverschiebungen auf.

Während der Temperaturerhöhung auf 300 °C treten folgende Veränderungen auf: Die OH-Banden und die C-H-Banden sind bis 250 °C nicht mehr nachweisbar, die Banden bei 1666 und 1650 cm^{-1} sogar schon bis 200 °C . Die Banden der Oberflächencarboxylate lassen sich bis auf die Bande bei 1426 cm^{-1} ebenfalls ab 250 °C nicht mehr identifi-

zieren. Die Bande bei 1426 cm^{-1} ist bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschwunden. Bei dieser Temperatur erkennt man schwache Banden negativer Intensität bei 3200 und 1414 cm^{-1} . Während dieses Versuches werden also nur geringe Mengen an Kristallwasser durch die Temperaturerhöhung entfernt. Genau wie bei den Versuchen mit Acryl- und Methacrylsäure kann man wieder bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine leichte CO_2 -Produktion an dem Katalysator beobachten. Auch hier muß der Sauerstoff aus den Adsorbaten oder dem Katalysator stammen, da kein Gasphasensauerstoff zur Verfügung steht. Eine Bande bei 1550 cm^{-1} bleibt bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Schwingung von Coke-Ablagerungen zurück. Durch die Temperaturerhöhung steigt die Basislinie an, was mit einer Reduktion des Katalysators zusammenhängt. Der Anstieg ist während der ersten $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur schwach und anschließend deutlich stärker ausgeprägt. Wenn O_2 zugeführt wird, brennen fast alle Adsorbate ab, erkennbar an einer kurzzeitigen heftigen CO_2 -Entwicklung. Danach können praktisch keine Adsorbatbanden mehr nachgewiesen werden. Die Basislinie sinkt deutlich ab, was für die Reoxidation des Katalysators spricht. Dabei wird etwas Kristallwasser entfernt, da die Banden negativer Intensität im OH-Bereich leicht an Intensität zunehmen.

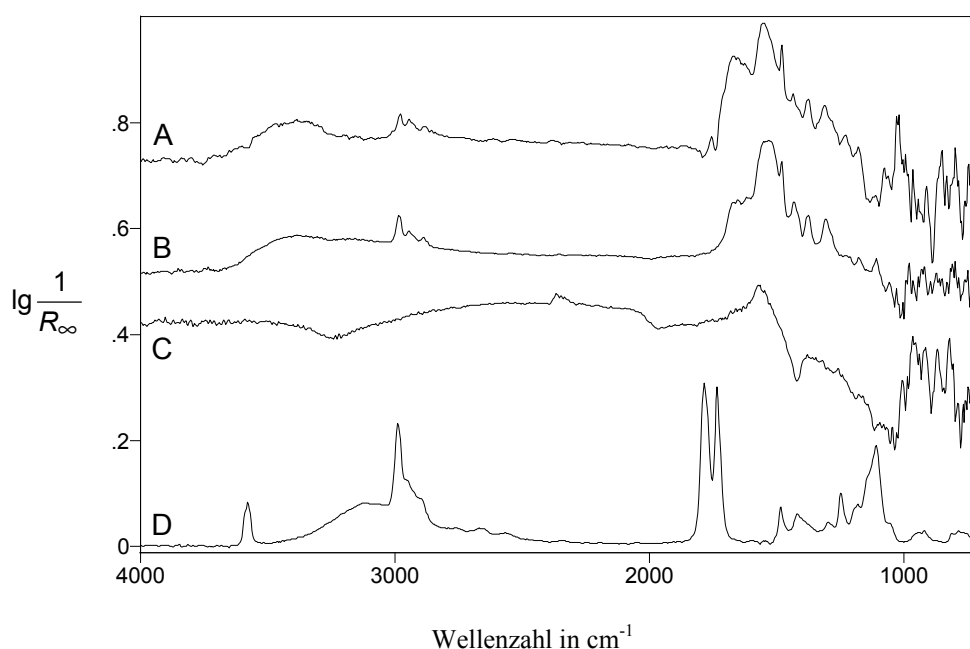


Abb. 8-44 Differenzspektren zwischen $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ während der Behandlung mit verschiedenen Gasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 2 % Isobuttersäure in N_2 bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, B: nachfolgende N_2 -Spülung bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, C: N_2 -Spülung bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, D: gasförmige Isobuttersäure über KBr bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben, D ist verkleinert dargestellt.

Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen kann man unter Isobuttersäure lediglich eine Bande negativer Intensität bei 862 cm^{-1} erkennen, die unter N_2 wieder verschwunden ist. Erst durch die Temperaturerhöhung bildet sich eine Bande negativer Intensität bei 1025 cm^{-1} aus. Diese weist eine starke Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ auf. Erklären kann man dies mit einem Verlust terminaler Metall-Sauerstoff-Gruppen. Durch die Behandlung mit O_2 verschwinden diese Banden vollständig, so daß die Katalysatorstruktur bei der Reoxidation wieder regeneriert wird.

8.7.7 Vergleich mit den Ergebnissen am reduzierten $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit denen, die im Rahmen der Meßreihe am reduzierten Katalysator erhalten wurden, so können bei den Aldehyden bis auf eine Ausnahme keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Bandenlage der Adsorbate beobachtet werden, so daß man davon ausgehen kann, daß im wesentlichen die gleichen Adsorbate gebildet werden. Die Ausnahme stellen die Banden bei 1695 cm^{-1} (Methacrolein), 1692 cm^{-1} (Acrolein) sowie 1688 und 1668 cm^{-1} (Isobutyraldehyd) dar, die bei dem oxidierten Katalysator bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ auftreten und einem über das Sauerstoffatom der C=O -Gruppe gebundenen sogenannten koordinativen Adsorbat (vgl. Tab. 3-1) zugeordnet werden. An dem reduzierten Katalysator bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ können sie nur als eine Schulter bei 1667 cm^{-1} (Methacrolein) und 1666 cm^{-1} (Acrolein) bzw. gar nicht mehr (Isobutyraldehyd) nachgewiesen werden. Wenn es sich in beiden Fällen um die gleiche Spezies handelt, bedeutet dies, daß sie bei Acrolein und Methacrolein am reduzierten Katalysator fester gebunden ist, was die stärkere Verschiebung der Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ erklärt bzw. sie im Falle des Isobutyraldehydes nicht in detektierbaren Mengen vorliegt. Bei den Versuchen am reduzierten Katalysator lassen sich darüber hinaus geringere Adsorbatmengen und im Bereich der antisymmetrischen Carboxylatschwingung bei Methacrolein und Isobutyraldehyd ein Dreifachpeak anstelle eines einzelnen Peaks erkennen. Gleichzeitig liegt die Basislinie bei allen drei Sondenmolekülen bei höheren Werten, was darauf hinweist, daß eine bereits anreduzierte Katalysatoroberfläche von den organischen Sondenmolekülen besser angegriffen werden kann. Außerdem brennen die Adsorbate im Falle des Methacroleins beim Umschalten auf N_2 / O_2 praktisch vollständig ab, während bei der Versuchsreihe am oxidierten Katalysator auch unter N_2 / O_2 deutliche Coke-Ablagerungen zurückbleiben. Bei dem Versuch mit Acrolein brennen

die Adsorbate beim Umschalten auf N_2 / O_2 etwas mehr ab als bei der Versuchsreihe am oxidierten Katalysator, wo auch unter N_2 / O_2 noch intensivere Coke-Ablagerungen zurückbleiben. Bei der Temperaturerhöhung und der nachfolgenden Behandlung mit N_2 / O_2 verhalten sich die Katalysatoren in den Isobutyraldehydversuchen in beiden Fällen analog. Hier lassen sich auch am Versuchsende noch schwache Coke-Banden finden.

Vergleicht man die Ergebnisse der Adsorption der verschiedenen Säuren im Rahmen dieser Versuchsreihe mit denen, die im Rahmen der Meßreihe am reduzierten Katalysator erhalten wurden, so können bei Acryl- und Isobuttersäure nur geringfügige Unterschiede ausgemacht werden. Im Falle der Acrylsäure entstehen OH-Banden nur bei dem Versuch am oxidierten Katalysator. Allerdings weisen sie auch hier nur eine minimale Intensität auf. C-H-Schwingungsbanden lassen sich bei beiden Versuchen nicht nachweisen. Die Bandenintensitäten sind bei dem Versuch am reduzierten Katalysator etwas höher. Bei Isobuttersäure variieren lediglich die relativen Bandenintensitäten teilweise deutlich zwischen den beiden Versuchen. Dies kann aber an dem Temperaturunterschied zwischen den beiden Meßreihen liegen. Die Bande, die am oxidierten Katalysator bei 1542 cm^{-1} (Acrylsäure) bzw. 1549 cm^{-1} (Isobuttersäure) vorliegt, ist am reduzierten Katalysator bei beiden Säuren nach 1510 cm^{-1} verschoben, so daß man davon ausgehen kann, daß diese Bande zusammen mit den restlichen Banden jeweils von dem gleichen Adsorbat hervorgerufen wird. Am oxidierten Katalysator liegt noch eine weitere Adsorbatform vor. Banden bei 1692 und 1675 cm^{-1} sprechen unter Acrylsäure für eine schwach gebundene Oberflächenspezies, bei der die Adsorption vermutlich über den Sauerstoff der C=O-Gruppe erfolgt. Unter N_2 bleibt davon nur noch eine Schulter bei 1669 cm^{-1} übrig. Die Basislinie liegt bei der Acrylsäure in beiden Versuchen etwa gleich hoch. Außerdem brennen hier die Adsorbate bereits beim Hochheizen auf 300 °C und beim Umschalten auf N_2 / O_2 unter CO_2 -Entwicklung ab. Am reduzierten Katalysator kann erst die O_2 -Zufuhr eine CO_2 -Entwicklung bewirken. Bei beiden Versuchen bleiben unter N_2 / O_2 nur noch minimale Coke-Ablagerungen zurück. Bei Isobuttersäure liegt die Basislinie bei dem Versuch am reduzierten Katalysator höher als am oxidierten, so daß man vermuten kann, daß ein vorreduzierter Katalysator leichter von der Isobuttersäure weiter reduziert werden kann. Unter N_2 bleiben nur bei dem Versuch an dem oxidierten Katalysator Banden bei 1666 , 1650 und 1612 cm^{-1} erhalten. Bei dem reduzierten Katalysator verschwinden jetzt zusätzlich die OH-Valenzschwingungsbanden. Die Bandenintensitäten sind unter N_2 bei den übrigen Banden bei beiden Versuchen

etwa gleich, weder beim Hochheizen noch unter N_2 / O_2 kann man deutliche Unterschiede erkennen.

Bei der Behandlung mit Methacrylsäure stellt man einige Unterschiede zwischen den Versuchen am oxidierten und reduzierten Katalysator fest. OH-Banden entstehen, genau wie bei dem Versuch mit Acrylsäure, nur bei dem Versuch am oxidierten Katalysator. Die bei dem reduzierten Katalysator fehlenden OH-Banden lassen darauf schließen, daß hier die H-Abstraktion bei der Ausbildung der Oberflächenmethacrylate zur Bildung von Wasser führt, das sofort durch den Gasstrom bei 200 °C abtransportiert wird. Außerdem treten am oxidierten Katalysator bei 1460 und 1379 cm^{-1} , sowohl unter Methacrylsäure als auch unter N_2 , zwei Banden auf, die am reduzierten Katalysator nicht nachgewiesen werden können. C-H-Schwingungen lassen sich ebenfalls nur bei dem oxidierten Katalysator erkennen. Diese Beobachtung legt nahe, daß es sich dabei um Banden eines Methacrylates handelt, das an anderen Zentren gebildet wird oder zumindest mit dem reduzierten Katalysator eine andere Wechselwirkung eingeht. Deutliche Unterschiede im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich, die diese Theorie stützen würden, erkennt man nicht. Die Bande, die am oxidierten Katalysator bei 1526 cm^{-1} vorliegt, ist am reduzierten Katalysator (genau wie bei den anderen beiden Säuren) nach 1507 cm^{-1} verschoben, so daß man davon ausgehen kann, daß diese Bande zusammen mit den restlichen Banden von dem gleichen Adsorbat hervorgerufen werden. Die Bandenintensitäten sind bei beiden Versuchen in etwa vergleichbar, so daß von der einen Adsorbatform gleiche Mengen vorliegen sollten. Zusätzlich ist aber am oxidierten Katalysator noch eine weitere Adsorbatform vorhanden. Die Basislinie befindet sich bei dem Versuch am oxidierten Katalysator bei höheren Werten. Außerdem brennen hier die Adsorbate bereits beim Hochheizen auf 300 °C und beim Umschalten auf N_2 / O_2 unter CO_2 -Entwicklung ab. Am reduzierten Katalysator kann erst die O_2 -Zufuhr eine CO_2 -Entwicklung bewirken. Bei beiden Versuchen bleiben auch unter N_2 / O_2 Coke-Ablagerungen zurück.

8.8 Isotopenexperimente

Anstelle von $^{16}\text{O}_2$ wurde in den drei im folgenden aufgeführten Versuchen an dem Heteropolysäuresalz für ca. 12 Minuten $^{18}\text{O}_2$ in der Reaktionsgasmischung zudosiert. Hierbei wurden der Gesamtvolumenstrom und die Volumenanteile konstant gehalten. Es erfolgte also lediglich eine Umschaltung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ und zurück.

- 5 % (L L^{-1}) Methacrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2
- 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2
- 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 , 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2

Die Auswertung der Spektren und die Zuordnung der Banden erfolgt für den ersten Fall analog dem entsprechenden Versuch des Kapitels 8.1.1 und für die anderen beiden Fälle analog den entsprechenden Versuchen des Kapitels 8.1.2.

Bei keinem der drei durchgeführten Versuche können im Adsorbatbereich oder im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen signifikante Veränderungen festgestellt werden, wie aus Abb. 8-45, Abb. 8-46 und Abb. 8-47 ersichtlich ist. Insbesondere lassen sich keine Bandenverschiebungen nachweisen, die nach Tab. 8-6 und Tab. 6-4 bis Tab. 6-6 (vgl. Kapitel 6.1.4) deutlich zu erkennen sein müßten. Nach Hoefs et al. [108] sollten solche Verschiebungen ebenfalls mindestens 20 bis 30 cm^{-1} betragen.

Für die Adsorbatbanden lassen sich zwei Erklärungen für diese fehlende Verschiebung finden. Die erste ist mit der Frage nach der Nachweisgrenze verknüpft. Die durch Adsorbate verursachten Banden im $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbereich bei ca. 1780 cm^{-1} weisen eine maximale Intensität von ca. 0,02 bzw. 0,05 Einheiten auf, wie man aus der Abb. 8-45 und der Abb. 8-46 entnehmen kann. Das Untergrundrauschen beträgt etwa 0,002 Einheiten. Geht man nun davon aus, daß eine detektierbare Bande die dreifache Intensität des Untergrundrauschens aufweisen sollte, muß sie mindestens 0,006 Einheiten besitzen. Damit muß in mindestens 30 bzw. 12 % der Adsorbate ein ^{18}O -Einbau vorliegen, damit eine neue Bande nachzuweisen ist. Erschwerend kommt hinzu, daß die Banden negativer Intensität, die aufgrund eines Grenzschichtphänomenes im Bereich der $\text{C}=\text{O}$ -Banden des Acroleins auftreten, durch eine Überlagerung die Detektion der ^{18}O -Banden behindern. Nach Fehlings [109] haben bei der Behandlung mit Acrolein bereits

nach einer Minute unter $^{18}\text{O}_2$ 20 % und nach acht Minuten 50 % der entstehenden Acrylsäure markierten Sauerstoff eingebaut. Bei Methacrolein liegen geringere Prozentsätze vor. Die Aufnahme der IR-Spektren unter $^{18}\text{O}_2$ erfolgt nach ca. sechs Minuten, so daß Banden ausreichender Intensität vorliegen sollten. Da dennoch keine Banden detektiert werden, muß für das Fehlen der Verschiebungen die zweite mögliche Ursache verantwortlich sein, nämlich daß die Adsorbatbanden bei 300 °C von Depositen auf der Oberfläche hervorgerufen werden, die nicht in der Lage sind, einen Sauerstoffaustausch vorzunehmen. Hierfür kämen in erster Linie Coke-Ablagerungen in Frage. Gestützt wird diese Zuordnung zu Coke durch die Beobachtungen, die bei den übrigen Versuchsreihen auftreten, nämlich, daß die Banden in der Regel auch nach bis zu einer Stunde unter N_2 / O_2 erhalten bleiben und unabhängig von den eingesetzten organischen Molekülen nahezu identische Bandenlagen aufweisen (vgl. Kapitel 6.1.1). Dies bedeutet, daß die Adsorbate, die für die eigentliche Selektivoxidation verantwortlich sind, für die untersuchten Systeme bei 300 °C unter der Nachweisgrenze liegen.

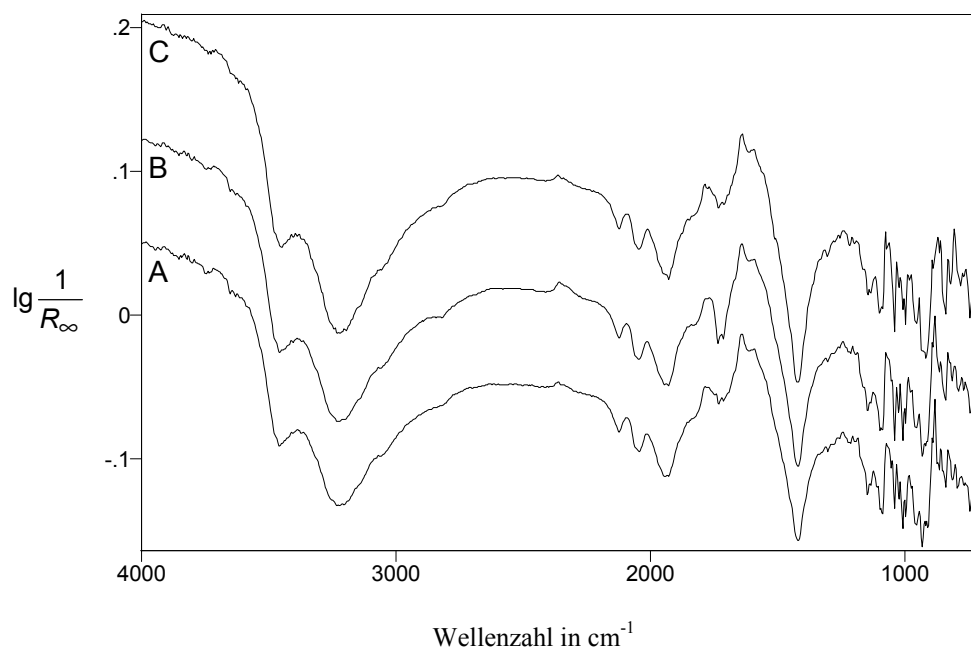


Abb. 8-45 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 5 % (L L^{-1}) Acrolein und 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A vor, B während und C nach der Behandlung mit $^{18}\text{O}_2$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Die Beobachtung, daß auch im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen keine signifikanten Veränderungen auftreten, könnte zu dem Schluß führen, daß der Sauerstoff

bei diesem Katalysator nicht eingebaut wird, sondern in adsorbierter Form an der Reaktion teilnimmt, wie von Kripylo [66] vermutet (vgl. Kapitel 3.4.2). Hoefs et al. [108] konnten für die Partialoxidation von Propen zu Acrolein an KBr-Preßlingen von Bismuthmolybdaten, die nach der Behandlung mit Propen und $^{18}\text{O}_2$ angefertigt wurden, deutliche Verschiebungen in den IR-Spektren nachweisen, die auf eine Beteiligung von Gittersauerstoff schließen lassen. Allerdings trat diese Beobachtung nur an einer α - und einer γ -Phase dieses Katalysators auf. Die β -Phase zeigte nur sehr geringe Veränderungen während der Behandlung mit Propen und $^{18}\text{O}_2$. Für ein Uranantimonat konnte hier nachgewiesen werden, daß die IR-Banden des Katalysators keine Veränderungen während der Reaktion erfahren, so daß die Autoren folgern, daß kein Gittersauerstoff an der Reaktion beteiligt ist. Statt dessen wird ein Hydroperoxidmechanismus vorgeschlagen. Da aber im Falle der Oxidation von Acrolein und Methacrolein zu den entsprechenden Carbonsäuren nach dem Stand des Wissens von einer Beteiligung des Gittersauerstoffes an der Katalyse ausgegangen wird (vgl. Kapitel 3.4.2 und 3.4.3), muß diese Erklärung vermutlich verworfen werden.

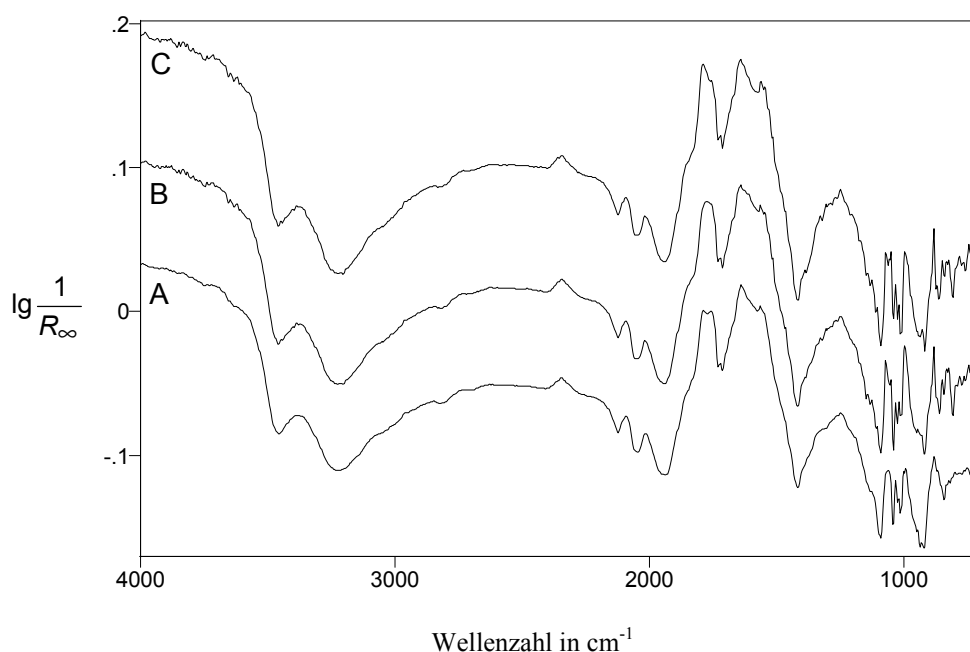


Abb. 8-46 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 5 % (L L^{-1}) Methacrolein und 15 % (L L^{-1}) O_2 in N_2 und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A vor, B während und C nach der Behandlung mit $^{18}\text{O}_2$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Tab. 8-6 Bandenlagen des Heteropolysäuresalzes $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ vor und nach dem Austausch mit $^{18}\text{O}_2$. Die Lagen nach dem Austausch sind mit dem Modell des harmonischen Oszillators berechnet.

	P-O	V=O	Mo=O	Mo-O-Mo eckenverknüpft	Mo-O-Mo kantenverknüpft
Isotop ^{16}O	1075 cm^{-1}	1032 cm^{-1}	1002 cm^{-1}	898 cm^{-1}	840 cm^{-1}
Isotop ^{18}O	1035 cm^{-1}	987 cm^{-1}	953 cm^{-1}	854 cm^{-1}	799 cm^{-1}

Als Erklärung für die nicht zu beobachtenden Verschiebungen der Metall-Sauerstoff-Banden dient, daß zu wenige Zentren des Katalysators innerhalb der insgesamt zwölfminütigen Behandlung unter $^{18}\text{O}_2$ einen Austausch erfahren. Dies hat zur Folge, daß der Anteil der Struktureinheiten, die ^{18}O eingebaut haben, so gering ist, daß sie nicht nachgewiesen werden können.

Sakata et al. [110] untersuchten den ^{18}O -Austausch in $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Diese Autoren setzten jedoch nicht $^{18}\text{O}_2$, sondern ^{18}O -dotiertes Wasser ein. Dieses sorgte bereits bei 150 °C für einen Sauerstoffaustausch in der Heteropolysäure und eine Verschiebung der IR-Banden um ca. 40 cm^{-1} , ohne daß eine Reduktion des Katalysators vorher stattgefunden hatte. Nach einer Stunde unter markiertem Wasser waren 80 % der Sauerstoffatome der Mo=O-Gruppen ausgetauscht. Nimmt man eine zeitliche Linearität des Austausches an, so wären nach 12 Minuten lediglich 16 % der Mo=O-Gruppen mit markiertem Sauerstoff ersetzt. Außerdem muß man bedenken, daß bei den im Rahmen der Dissertation durchgeführten Untersuchungen kein markiertes Wasser, sondern $^{18}\text{O}_2$ eingesetzt wurde. Markiertes Wasser kann also nur durch die Totaloxidation des Acroleins gebildet werden, so daß es fraglich erscheint, ob die gebildeten Wassermengen ausreichen, um innerhalb des Zeitrahmens der Untersuchung einen detektierbaren Austausch an den Katalysatorzentren vorzunehmen. Dieser Effekt kann noch durch die Strömungsrichtung in der DRIFTS-Zelle verstärkt werden. Sie sorgt dafür, daß der Großteil der entstehenden Produkte sofort nach unten durch die Katalysatorschüttung gesaugt wird, so daß keine ausreichende Wechselwirkung mehr mit dem Katalysatorpulver erfolgt, das von dem IR-Strahl erfaßt wird.

Tsuneki et al. [111] berichten von einem schnellen ^{18}O -Austausch durch $^{18}\text{O}_2$ an einem Ag-Salz der von Sakata et al. verwendeten Heteropolysäure während eines Reduktions-Oxidations-Zyklusses, wobei formal immer drei Sauerstoffatome der Formeleinheit bei

jeder Reduktion entfernt und bei der anschließenden Oxidation wieder mit ^{18}O aufgefüllt wurden. Nach dem ersten Zyklus erkennt man kaum Unterschiede im IR-Spektrum. Nach dem sechsten Zyklus sind 36 % des Sauerstoffes des Heteropolysäuresalzes ausgetauscht, was zu signifikanten Veränderungen im IR-Spektrum führt. Dies muß allerdings kein Widerspruch zu den im Rahmen dieser Dissertation gefundenen Beobachtungen sein, da ein Unterschied vorliegt, ob man einen Katalysator, wie bei [111] geschehen, erst reduziert und anschließend oxidiert oder ihm gleichzeitig Reduktions- und Oxidationsmittel anbietet. Im letzten Fall stellt sich mit Sicherheit ein anderer Reduktionsgrad ein, an dessen Ausbildung unter Umständen auch andere Zentren beteiligt sind. Außerdem kann man vermuten, daß durch die Coke-Ablagerungen nicht die gesamte Katalysatoroberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht, so daß die Anzahl der Zentren, die ^{18}O einbauen können, vermindert ist.

Fehlings [109] hat insbesondere für Mo-V-W-Mischoxidkatalysatoren, aber auch für die im Rahmen dieser Dissertation eingesetzten Heteropolysäuresalze, gezeigt, daß für die Acroleinoxidation die Reoxidation des Katalysators nicht ausschließlich durch den Katalysatorbulk erfolgt. Für Methacrolein sollte sogar eine ausnahmslose Reoxidation über die Katalysatoroberfläche stattfinden. Daraus folgt, daß vermutlich nur wenige Zentren in der Katalysatoroberfläche in dem beobachteten Zeitraum einen ^{18}O -Einbau erfahren. Da bei der Aufnahme der DRIFT-Spektren sowohl Katalysatoroberfläche als auch Katalysatorbulk erfaßt werden, kann man von einem geringen Prozentsatz an ausgetauschten Sauerstoffatomen ausgehen.

Tsuneki et al. [112] beobachten auch einen ^{18}O -Einbau, wenn das oben erwähnte Ag-Salz gleichzeitig mit H_2 und $^{18}\text{O}_2$ in einem geschlossenen System bei 150 °C behandelt wird, bis der Wasserstoff verbraucht ist, was sechs Stunden dauert. Hierbei erfolgt ein Austausch von 8 % des Sauerstoffes, was sich in relativ deutlichen spektralen Veränderungen zeigt. Da dem System genügend Zeit für eine Gleichgewichtseinstellung gegeben wird, liegt hier jedoch eine andere Voraussetzung vor, als wenn man das System in situ unter strömenden Reaktionsgasen betrachtet. Aus den Beobachtungen dieser Autoren kann man aber ableiten, daß sogar 8 % ausgetauschte Sauerstoffatome gut zu detektieren sein müßten. Somit folgt aus dem Fehlen dieser Veränderungen bei den im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Versuchen, daß deutlich weniger als 8 % des Katalysators einen Austausch des Sauerstoffes erfahren haben muß.

Letztendlich stellt sich noch die Frage, warum nicht einmal beim Umschalten zwischen den beiden Isotopen Gasphasenbanden von markierten Produkten nachweisbar sind. Dies kann zum einen erneut an den zu geringen Konzentrationen am Beginn der Katalysatorschüttung liegen. Zum anderen spielt auch hier wieder die Strömungsrichtung in der DRIFTS-Zelle eine Rolle, die dafür sorgt, daß der Großteil der entstehenden Produkte sofort nach unten durch die Katalysatorschüttung gesaugt wird, so daß sie nicht mehr von dem IR-Strahl erfaßt werden können.

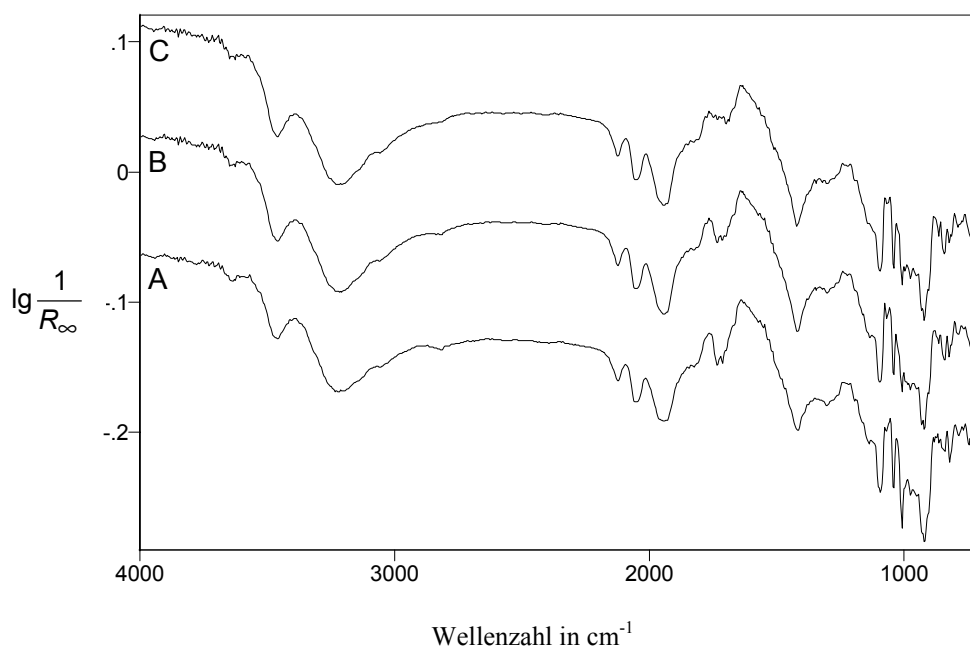


Abb. 8-47 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 5 % (L L^{-1}) Acrolein, 15 % (L L^{-1}) O_2 und 15 % (L L^{-1}) H_2O in N_2 und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A vor, B während und C nach der Behandlung mit $^{18}\text{O}_2$. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

8.9 Adsorption auf $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bei der Kopplung mit dem DKR (AK Gaube)

Bei der ersten Reaktionsgasaufgabe erfolgt eine Reduktion des Katalysators, was an einem Anstieg der Basislinie zu sehen ist. Außerdem erkennt man eine CO_2 -Entwicklung, hervorgerufen durch eine Totaloxidation. Unmittelbar nach der Aufgabe entsteht auch eine Bande bei 1766 cm^{-1} , die bei dem nach dieser Spektrenreihe aufgenommenen Gasphasenspektrum nicht so deutlich nachgewiesen werden kann. Die Vermutung, daß es sich dabei um eine Adsorbatbande handelt, wird bei der Messung des Katalysators unter dem Reaktionsgas bestätigt. Man erkennt eine Bande bei 1766 cm^{-1} , die gegenüber den C=O-Banden von gasförmiger Methacrylsäure (1764 und 1753 cm^{-1}) nur minimal nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben ist. Diese Bande kann also einer C=O-Schwingung eines Adsorbates zugeordnet werden, das dem gewünschten Endprodukt bereits sehr nahe kommt. Daß sie nicht von gasförmiger Methacrylsäure hervorgerufen wird, zeigt sich später, da diese Bande während der Abstimmung der Reaktionsgas Mischung trotz Konzentrationsschwankungen in der Gasphase unverändert erhalten bleibt. Außerdem zeigen sich Banden bei 1622 , 1590 , 1558 , 1323 , 1276 und 1220 cm^{-1} . Die erste Bande liegt im Bereich der C=C-Doppelbindungsschwingungen und der OH-Deformationsschwingungen von adsorbiertem Wasser. Da aber im Bereich der zugehörigen OH-Valenzschwingungen nur eine Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} auftritt, kann man davon ausgehen, daß diese Bande ausschließlich durch Schwingungen von C=C-Doppelbindungen hervorgerufen wird. Nach [72] werden die zweite und die dritte Bande von antisymmetrischen Schwingungen einer Carboxylatgruppe verursacht. Die symmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe läßt sich dagegen nicht nachweisen. Dafür gibt es zwei mögliche Gründe: Zum einen wäre ein Einfrieren dieses Schwingungstyps denkbar. Zum andern liegt bei 1414 cm^{-1} eine intensive Bande negativer Intensität, die zusammen mit der Bande negativer Intensität bei 3226 cm^{-1} auf einen Verlust von konstitutionellem Wasser hinweist und die eine entsprechende Methacrylatbande überdecken könnte. Vermutlich handelt es sich aber bei den oben beschriebenen Banden nach der Beobachtung, die in Kapitel 6.1.1 beschrieben wurde, ohnehin um Coke-Ablagerungen, zumal die Banden bei 1622 , 1590 und 1558 cm^{-1} eigentlich nur eine breite Bande darstellen. Neben Banden negativer Intensität im Bereich der Oberton- und Kombinationsschwingungen endständiger Metall-Sauerstoff-Gruppen bei

2120, 2047 und 1959 cm^{-1} treten auch unterhalb von 1100 cm^{-1} im Bereich der Heteropolysäureschwingungen Banden negativer Intensität auf, die auf die Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen schließen lassen. Im einzelnen liegen die Banden bei 1086, 1035, 1003 und 912 cm^{-1} . Im Gegensatz zu den Versuchen im Kapitel 8.1.1 sind hier auch Mo=O-Banden beteiligt. Dies könnte mit der unterschiedlichen Vorbehandlung (mit und ohne H_2O) zusammenhängen. Während der fortschreitenden Behandlung mit Reaktionsgas entstehen keine signifikanten Veränderungen. Die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} wird intensiver, während keine deutliche Intensivierung bei 1414 cm^{-1} beobachtet werden kann. Da die Adsorbatbanden insgesamt einen Intensitätszuwachs verzeichnen, spricht dies dafür, daß die Bande bei 1414 cm^{-1} durch ein Zusammenspiel einer Bande negativer Intensität und einer Bande positiver Intensität eines Methacrylates hervorgerufen wird. Im Bereich der C=C-Schwingungen hat sich jetzt die intensivste Bande bei 1602 cm^{-1} herausgebildet, flankiert von zwei Banden geringerer Intensität bei 1631 und 1556 cm^{-1} . Bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ lassen sich zwei Banden bei 1361 und 1226 cm^{-1} nachweisen. Nach dem Abstellen des Methacroleins erfährt der Katalysator eine Reoxidation, erkennbar an dem Absinken der Basislinie. Die Adsorbatbanden verlieren alle deutlich an Intensität. Nach einer knappen Stunde ohne Methacrolein in der Gasphase findet man nur noch schwache Banden bei 1668, 1470, 1455 und 1398 cm^{-1} . Dies unterstreicht, daß es sich bei diesen Banden vornehmlich um Coke-Ablagerungen auf dem Katalysator handelt, die nur langsam von der Oberfläche entfernt werden können. Im Bereich der Heteropolysäurebanden sind jetzt keine Banden mehr zu erkennen, so daß man von einer Regeneration der Katalysatorstruktur ausgehen kann. Dafür spricht auch, daß die Banden negativer Intensität, im Bereich des konstitutionellen Wassers verschwunden sind, was auf eine Regeneration dieses Wassers hinweist. Bei dem entsprechenden Versuch von Kapitel 8.1.1 bleiben die Banden negativer Intensität erhalten, da nicht mit H_2O gespült wird. Der H_2O -Zusatz spielt also eine wichtige Rolle in der Regeneration der Katalysatorstruktur. Im Bereich der OH-Banden ist lediglich die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} noch vorhanden. Die Oberflächenhydroxylgruppen werden also nicht erneuert. Außerdem erkennt man noch eine Bande negativer Intensität bei 1206 cm^{-1} . Über Nacht erfährt der Katalysator keine Veränderungen.

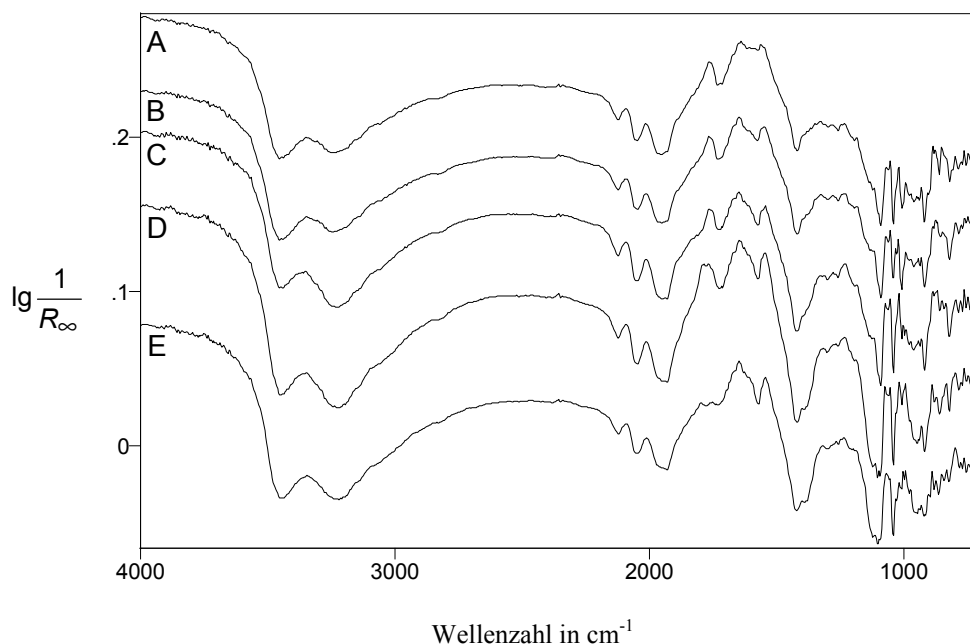


Abb. 8-48 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 3 % Methacrolein / 10 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 , B: 3 % Methacrolein / 20 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 , C: 3 % Methacrolein / 10 % O_2 / 20 % H_2O in N_2 , D: 3 % Methacrolein / 1 % Methacrylsäure / 10 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 , E: 1 % Methacrylsäure / 10 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Am nächsten Tag wird der Katalysator nacheinander mit den in der Einleitung des Kapitels 8 aufgeführten Reaktionsmischungen behandelt. Die Aufgabe von Methacrolein bewirkt wieder eine Reduktion des Katalysators, erkennbar an dem Ansteigen der Basislinie. Das Differenzspektrum zwischen dem Katalysator unter Reaktionsbedingungen und dem unbelegten Katalysator ist nahezu identisch mit dem Spektrum, das einen Tag zuvor zu Beginn des Einfahrens erhalten wurde. Daraus kann man schließen, daß, zumindest für dieses System, die Art der Adsorbate nicht von der Einfahrdauer des Katalysators abhängen. Auch im Bereich der Metall-Sauerstoff-Zentren ergibt sich ebenfalls das gleiche Bild, so daß auch hier wieder die gleichen Zentren beteiligt sind. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes bewirkt keine deutlichen Änderungen bezüglich der Bandenlage der Adsorbate. Lediglich die Intensitäten zeigen geringfügige Veränderungen. Zwischen den Banden bei 1645 und 1541 cm^{-1} ist jetzt eine deutliche Einkerbung vorhanden bzw. die bei dem vorherigen Versuch zwischen diesen Banden vorhandene Bande ist weniger intensiv. Die Bande bei 1222 cm^{-1} hat an Intensität gewonnen. Die

Basislinie liegt insgesamt geringfügig niedriger als bei dem Versuch mit 10 % (L L^{-1}) O_2 , so daß man davon ausgehen kann, daß die Verdoppelung des Sauerstoffvolumenanteils für einen etwas geringeren Reduktionsgrad des Katalysators sorgt. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen scheint die $\text{V}=\text{O}$ -Bande etwas an Intensität verloren zu haben, so daß eventuell bei höherem Sauerstoffpartialdruck diese Gruppen weniger an der Reaktion beteiligt sind. Der Versuch mit einem erhöhten Wasserpartialdruck liefert ebenfalls keine deutlichen Unterschiede bezüglich der Bandenlagen im FTIR-Spektrum. Im Bereich der OH-Valenzschwingungen des Katalysators ist die Bande negativer Intensität bei 3450 cm^{-1} schwächer ausgeprägt, so daß man davon ausgehen kann, daß ein Teil des zuvor entfernten adsorbierten Wassers bzw. der Oberflächenhydroxylgruppen regeneriert wird. Im Bereich der OH-Deformationsschwingungen macht sich dies durch eine Steigerung der Bandenintensität der Bande bei 1645 cm^{-1} bemerkbar, die durch eine Überlagerung von $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen und OH-Deformationsschwingungen zustande kommt. Neben dieser Bande läßt sich jetzt praktisch nur noch eine Bande bei 1540 cm^{-1} ausmachen. Zwischen diesen beiden Banden kann man nur noch eine Schulter bei ca. 1610 cm^{-1} an der 1645er Bande erkennen. Die $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1761 cm^{-1} ist unverändert vorhanden. Neben zwei schwachen Banden bei 1306 und 1263 cm^{-1} ist wieder die Bande bei 1224 cm^{-1} relativ in ihrer Intensität gewachsen. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen kann man jetzt praktisch keine $\text{Mo}=\text{O}$ -Bande negativer Intensität mehr nachweisen, so daß der erhöhte Wasserpartialdruck dafür verantwortlich ist, daß diese Gruppen nicht mehr an der Katalyse beteiligt sind. Diese Beobachtung unterstützt die im Kapitel 8.1.1 getroffene Aussage bezüglich der Beteiligung von $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen an der Katalyse, da dort mit einem Volumenanteil von 15 % (L L^{-1}) H_2O gefahren wird, so daß die $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen dort ebenfalls nicht angegriffen werden. Im Bereich der entsprechenden Oberton- und Kombinationsschwingungen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zu den vorherigen Versuchen. Auffällig ist dagegen im Bereich der OH-Schwingungen eine stärkere Ausbildung von Banden negativer Intensität bei 3230 und 1414 cm^{-1} , was für einen stärkeren Verlust von konstitutionellem Wasser spricht. Dies ist verwunderlich, da man eigentlich bei einem erhöhten Wasserpartialdruck das Gegenteil erwarten würde. Bedenkt man jedoch, daß der Verlust des konstitutionellen Wassers auch auf eine Zerstörung der Heteropolysäurestruktur hinweisen kann, so wird diese Beobachtung besser verständlich. Da sich Heteropolysäuresalze in Wasser lösen, ist der Beginn dieses Prozesses natürlich auch bei zu viel Wasser in der Gasphase möglich. Die Simulation eines höheren

Methacrolein-Umsatzes durch Zudosieren von 1 % (L L^{-1}) Methacrylsäure bewirkt gegenüber den vorherigen Versuchen die Ausbildung einer neuen Bande bei 1781 cm^{-1} , die gegenüber den Gasphasenbanden sowohl von Methacrylsäure (1764 und 1752 cm^{-1}) als auch von Methacrolein (1729 und 1718 cm^{-1}) deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben ist, was für eine Adsorption unter Stärkung der C=O-Bindung spricht. Da die Bande bei 1766 cm^{-1} immer noch nachgewiesen werden kann, muß man davon ausgehen, daß die Methacrylsäure ein anderes Adsorbat bildet als das Intermediat, das aus dem Methacrolein entsteht und bereits sehr nahe an dem Zielprodukt der Selektivoxidation liegt. D. h. also, daß die Readsorption der produzierten Methacrylsäure zu einem anderen Adsorbat führt als bei der Oxidation des Methacroleins auf der Katalysatoroberfläche entsteht. Aufgrund der bisherigen Versuche handelt es sich bei der Bande bei 1781 cm^{-1} jedoch auch wieder um eine Bande eines undefinierten Deposites. Im Bereich der OH-Banden bleibt im wesentlichen die Situation erhalten, die bei dem Versuch mit viel Wasser vorlag. Dies ist für die Banden des konstitutionellen Wassers auch nicht anders zu erwarten, wenn die oben geführte Argumentation stimmt, da in diesem Fall der beginnenden Katalysatorzerstörung eine Regeneration kaum möglich sein dürfte. Bei allen anderen Banden zeigt sich, insbesondere auch in den relativen Intensitäten, das gleiche Bild, das schon aus dem Versuch mit hohem Wasserpartialdruck bekannt ist. Deshalb sollen hier nur noch die restlichen Bandenlagen ohne genaue Diskussion aufgeführt werden: 1643 , 1610_{Schulter} , 1540 , 1306 , 1261 , und 1225 cm^{-1} . Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen und der zugehörigen Oberton- und Kombinationsschwingungen sind keine signifikanten Veränderungen zu beobachten. Auch hier scheinen die Mo=O-Gruppen nur noch geringfügig an der Reaktion beteiligt zu sein. Um das Vorliegen verschiedener Adsorbate von Methacrolein und Methacrylsäure zu beweisen, wird am Schluß noch einmal Methacrolein abgeschaltet und lediglich Methacrylsäure in der Reaktionsgasmischung belassen. Hierbei zeigt sich eindeutig, daß bei 1766 cm^{-1} die Bande verschwindet. Zurück bleibt im C=O-Bereich eine Bande bei 1786 cm^{-1} , die allerdings an Intensität eingebüßt hat, was aber durch das Verschwinden der intensiven Bande bei 1766 cm^{-1} erklärt werden kann, auf der sie aufgesetzt war. Alle anderen Banden zeigen keine Veränderungen bezüglich Bandenintensität und -lage. Das Umschalten auf N_2 / O_2 bewirkt zum einen wieder ein Absinken der Basislinie, zum anderen verlieren die Banden negativer Intensität im Metall-Sauerstoff-Kombinations- und Obertonbereich deutlich an Intensität. Auch die Banden im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich sind nahezu verschwunden, so daß man von einer weitgehenden Regene-

ration dieser Zentren ausgehen kann. Alle diese Beobachtungen sprechen für eine Reoxidation des Katalysators. Zurück bleiben, neben einer Coke-Bande bei 1645 cm^{-1} , Banden negativer Intensität im OH-Schwingungsbereich bei 3450 und 3230 cm^{-1} . Neben der Bande bei 1414 cm^{-1} kann keine entsprechende Bande bei ca. 1600 cm^{-1} nachgewiesen werden. Sie wird vermutlich durch Coke-Banden überlagert. Eine starke Bandendeformation bei 1564 cm^{-1} wird zumindest teilweise durch Banden von undefinierten Adsorbaten vorgetäuscht, die auf dem KBr während der Messung entstanden sind. Nachdem der Katalysator über Nacht blindgeflanscht war, stellt man am nächsten Tag keine Veränderungen fest.

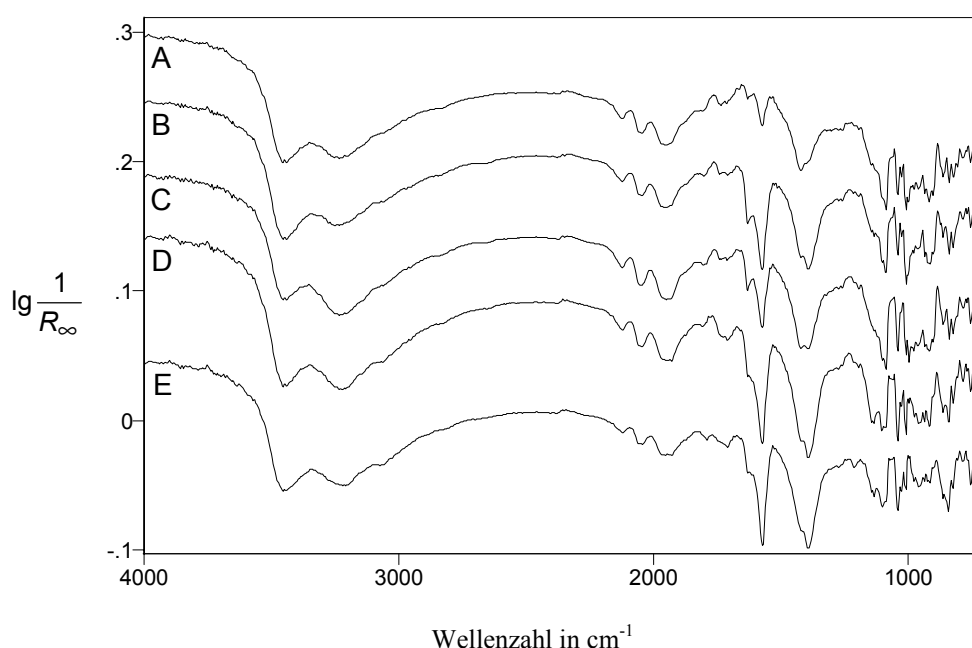


Abb. 8-49 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit verschiedenen Reaktionsgasen und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . A: 3 % Acrolein / 10 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 , B: 3 % Acrolein / 20 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 , C: 3 % Acrolein / 10 % O_2 / 20 % H_2O in N_2 , D: 3 % Acrolein / 1 % Acrylsäure / 10 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 , E: 1 % Acrylsäure / 10 % O_2 / 10 % H_2O in N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei der Meßreihe mit Acrolein fällt sofort auf, daß die Adsorbatmengen deutlich niedriger sind als bei der Meßreihe mit Methacrolein. Der Anstieg der Basislinie ist dagegen in etwa vergleichbar, so daß man von einem ähnlichen Reduktionsgrad des Katalysators ausgehen kann. Die Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsbanden bei 2120,

2047 und 1959 cm^{-1} verlieren wieder an Intensität, was ebenfalls für die Reduktion spricht. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Schwingungen bilden sich Banden negativer Intensität aus, die auf die Beteiligung von P-O-, V=O-, Mo=O- und eckenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen schließen lassen. Im einzelnen liegen die Banden bei 1082, 1034, 996 und 912 cm^{-1} . Im Unterschied zu dem Versuch mit Methacrolein ist hier die Mo=O-Bande deutlich intensiver, was auf eine vermehrte Beteiligung dieser Gruppen an der Reaktion mit Acrolein schließen läßt. Da die Adsorbatbanden nur geringe Intensität zeigen und von den Ablagerungen der vorherigen Messungen auch noch Banden auf dem Katalysator hervorgerufen werden, sollen zur Auswertung lediglich die Banden herangezogen werden, die deutlich an Intensität gewonnen haben oder neu entstanden sind. Bei der ersten Gasmischung zeigt sich eine Doppelbande bei 1780 und 1762 cm^{-1} , die entweder einer C=O-Schwingung eines Adsorbates oder gasförmiger Acrylsäure (1780 und 1762 cm^{-1}) zugeordnet werden kann. Sie ist gegenüber den C=O-Banden von gasförmigem Acrolein (1733 und 1710 cm^{-1}) deutlich nach höheren $\tilde{\nu}$ verschoben. Genau wie bei dem Versuch mit Methacrolein kann man also davon ausgehen, daß, wenn es sich um Adsorbate handelt, diese Adsorbatbande zu einer Oberflächenspezies gehört, bei der die Carbonylgruppe der Acrylsäure schon weitestgehend ausgebildet ist und durch die Adsorption nicht beeinflusst wird, wie z. B. in einem π -Komplex der Acrylsäure. Im Bereich der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen finden keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zum Vortag statt. Auch hier werden wieder Banden negativer Intensität bei 3450, 3230 und 1414 cm^{-1} ausgebildet. Adsorbatbanden lassen sich neben der Bande bei 1762 cm^{-1} auch bei folgenden Wellenzahlen finden: 1715, 1645, 1606, 1539, 1514 1223 cm^{-1} , wobei die dritte bis fünfte Bande auch durch eine Bande negativer Intensität bei 1570 cm^{-1} vorgetäuscht werden könnte. Die zweite Bande wird durch C=C-Schwingungen eines Adsorbates hervorgerufen. Bei den Banden bei 1539 und 1514 cm^{-1} kann es sich nach Tab. 8-4 um Schwingungen von Oberflächenacrylaten handeln. Bei der Behandlung mit erhöhtem Wasserpartialdruck liegt die Basislinie in der gleichen Höhe wie bei der ersten Reaktionsmischung. Der Wassergehalt hat also keinen Einfluß auf den Reduktionsgrad des Katalysators. Auch bei diesem Versuch erkennt man wieder eine Intensitätszunahme der Banden negativer Intensität des konstitutionellen Wassers bei 3230 und 1414 cm^{-1} . Zusätzlich entsteht eine Bande negativer Intensität bei 1388 cm^{-1} , die aber durch eine Bande eines Deposites auf dem KBr vorgetäuscht wird. Die Intensitätszunahme der OH-Banden negativer Intensität, die bereits bei dem Versuch mit Methacrolein beobachtet wurde, bestätigt die Vermutung,

daß es sich hierbei um eine irreversible Entfernung des konstitutionellen Wassers durch eine teilweise Strukturzerstörung aufgrund des zu hohen Wasserpartialdruckes handelt, da sie unabhängig von dem verwendeten Substrat ist. Aber auch im Bereich der OH-Schwingungen der Oberflächenhydroxylgruppen bei 1627 und 1570 cm^{-1} treten deutlich stärkere Banden negativer Intensität auf, was trotz der Erhöhung des Wasseranteiles in der Gasphase auf einen Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen hinweist. Die C=O-Banden der säureähnlichen Spezies liegen unverändert bei 1779 und 1766 cm^{-1} . Bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ können aufgrund der intensiven Banden negativer Intensität bei 1627 und 1570 cm^{-1} keine Banden nachgewiesen werden. Lediglich bei 1225 cm^{-1} liegt eine Bande, die durch Adsorbate hervorgerufen werden sollte. Bei allen anderen Banden kann man sich nicht sicher sein, ob sie vorgetäuscht sind oder nicht. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich bleiben die Banden unverändert erhalten. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes führt bei der C=O-Bande des Adsorbates zu keiner Veränderung. Sie ist weiterhin bei 1780 und 1766 cm^{-1} angesiedelt. Insbesondere die Banden negativer Intensität der Oberflächenhydroxylgruppen bei 3450 , 1622 und 1570 cm^{-1} zeigen eine deutlich höhere Intensität, was bedeutet, daß durch den höheren Sauerstoffgehalt des Reaktionsgases diese Gruppen von der Oberfläche verschwinden. Die Bande negativer Intensität bei 1388 cm^{-1} , die durch eine Ablagerung auf dem KBr vorgetäuscht wird, bleibt gleich intensiv erhalten. Weitere Adsorbatbanden lassen sich nur noch bei 1225 und 1206 cm^{-1} finden. Alle anderen eventuell vorhandenen Banden werden von den starken Banden negativer Intensität überdeckt. Die Basislinie ist wieder, wie auch bei dem Versuch mit Methacrolein, durch einen geringeren Reduktionsgrad des Katalysators etwas abgesunken. Im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich bleiben die Banden unverändert erhalten. Im Gegensatz zu der Messung mit Methacrolein / Methacrylsäure entsteht bei dieser Meßreihe beim zusätzlichen Zudosieren von Acrylsäure keine zusätzliche Bande im C=O-Schwingungsbereich. Dies bedeutet entweder, daß die Acrylsäure keine Adsorbate bildet oder, was wahrscheinlicher ist, daß die Adsorbate, die aus der Acrylsäure entstehen, identisch sind mit denen, die aus Acrolein gebildet werden. Eine weitere Erklärung wäre, daß potentielle Adsorptionszentren durch „Acroleinadsorbate“ blockiert sind, so daß keine Adsorption erfolgen kann. Diese Theorie scheidet aber aus, da bei dem nachfolgenden Versuch mit Acrylsäure alleine auch keine neuen Banden entstehen, obwohl hier die Zentren nicht mehr von den „Acroleinadsorbaten“ blockiert sein sollten. Auch bei den im Kapitel 8.1.4 beschriebenen Versuchen mit Acrylsäure kann man in Anwesenheit von O_2 keine C=O-Schwingungsbanden erken-

nen, so daß man davon ausgehen muß, daß hier keine Adsorbate gebildet werden, bei denen die C=O-Gruppe intakt bleibt. Im Bereich der Adsorbatbanden sind im Vergleich zu der Messung ohne Acrylsäure nahezu keine Unterschiede zu erkennen. Die C=O-Bande bei 1780 cm^{-1} ist jetzt etwas intensiver als die C=O-Bande bei 1766 cm^{-1} . Neben zwei, eventuell auch nur vorgetäuschten Banden bei 1680 und 1668 cm^{-1} läßt sich eine Bande bei 1226 cm^{-1} den Adsorbaten zuordnen. Weitere Banden können aufgrund der hohen Intensität der diversen Banden negativer Intensität nicht nachgewiesen werden. Gegenüber dem vorherigen Reaktionsgas, in dem ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck vorlag, erkennt man jetzt deutlich intensivere Banden negativer Intensität bei 3220 (OH-Valenzschwingung) und 1383 cm^{-1} (vorgetäuscht durch eine Ablagerung auf dem KBr), wobei die erste Bande für einen fortschreitenden Verlust von konstitutionellem Wasser spricht. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Banden (auch im Oberton- und Kombinationsschwingungsbereich) fallen nur geringfügige Unterschiede zu den vorherigen Messungen auf. Die Mo=O-Bande negativer Intensität liegt jetzt bei 1004 cm^{-1} und ist schwächer geworden. Bei 837 cm^{-1} ist eine neue schwache Bande negativer Intensität entstanden, die auf eine Beteiligung von kantenverknüpften Mo-O-Mo-Gruppen schließen läßt. Nach dem Ausschalten des Acroleins und der Behandlung mit Acrylsäure alleine, lassen sich praktisch keine Adsorbatbanden mehr nachweisen. Insbesondere die C=O-Bande der adsorbierten Spezies ist praktisch nicht mehr vorhanden, was die oben beschriebene Argumentation unterstützt. Bei 1680 cm^{-1} könnte eine Bande vorliegen, die aber auch von den starken Banden negativer Intensität vorgetäuscht werden kann. Bei 1228 cm^{-1} tritt wieder eine Bande auf, die eventuell von Oberflächenacrylaten stammt. Die Basislinie ist wieder abgesunken und die Metall-Sauerstoff-Kombinations- und Obertonbanden haben etwas von ihrer negativen Intensität verloren, was bedeutet, daß der Katalysator nun wieder einen geringeren Reduktionsgrad besitzt. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Banden erfolgt ebenfalls ein leichter Intensitätsrückgang. Insbesondere die Mo=O-Bande negativer Intensität ist deutlich weniger intensiv und liegt jetzt bei 1014 cm^{-1} . Lediglich die Bande kantenverknüpfter Mo-O-Mo-Gruppen scheint keine Intensitätsveränderung zu erfahren. Im Bereich der OH-Banden hat sich keine signifikante Veränderung ergeben. Nach dem Umschalten auf eine Spülung mit $\text{N}_2 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ können praktisch keine Adsorbatbanden mehr nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß bereits unter dem Reaktionsgas mit Acrylsäure keine großen Adsorbatmengen vorhanden waren. Außerdem entstehen bei dem Versuch mit Acrylsäure offensichtlich geringere Mengen an Coke auf dem Katalysator bzw. können leichter abgebrannt werden.

Während die OH-Banden negativer Intensität alle erhalten bleiben, kann man im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich und im zugehörigen Oberton- und Kombinations-schwingungsbereich keine Banden negativer Intensität mehr nachweisen, was für eine Regeneration dieser Gruppen durch die Behandlung mit dem Spülgas spricht.

Nach Abschluß der Versuche stellt man beim Öffnen der Zelle fest, daß sich auf dem KBr ein brauner Belag befindet. Dieser wird mit frischem KBr als Background vermessen. Dabei stellt sich heraus, daß er zwei Banden bei 1565 und 1381 cm^{-1} im IR-Spektrum besitzt. Diese liegen exakt an der Stelle, bei der, insbesondere bei den Versuchen mit Acrylsäure, die starken Banden negativer Intensität auftreten, so daß sie durch diese Ablagerungen auf dem KBr vorgetäuscht werden können. Dies erschwert natürlich die Interpretation ungemein.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß es bei der Methacrylsäure eine Adsorbat-form gibt, bei der die Carbonylgruppe intakt bleibt, da eine C=O-Bande auftritt, bei der es sich aber höchstwahrscheinlich um ein undefiniertes Deposit auf der Oberfläche handelt. Im Falle der Acrylsäure muß die Adsorption über die Carbonylgruppe erfolgen, da hier keine C=O-Bande mehr nachgewiesen werden kann.

8.10 Adsorbatmengenbestimmung auf Heteropolysäuresalzen mit unterschiedlichem Cs-Gehalt

Die von der Abteilung für Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft hergestellten Heteropolysäuresalz-Katalysatoren der formalen Zusammensetzung $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit $0 \leq x \leq 4$ wurden mit 5 % (L L^{-1}) Methacrolein und 15 % (L L^{-1}) O_2 bei 300 °C behandelt. Der Vergleich der Adsorbatmengen erfolgte an der C=O-Bande bei 1784 cm^{-1} der mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung transformierten Spektren (vgl. Abb. 8-50 und Tab. 6-7).

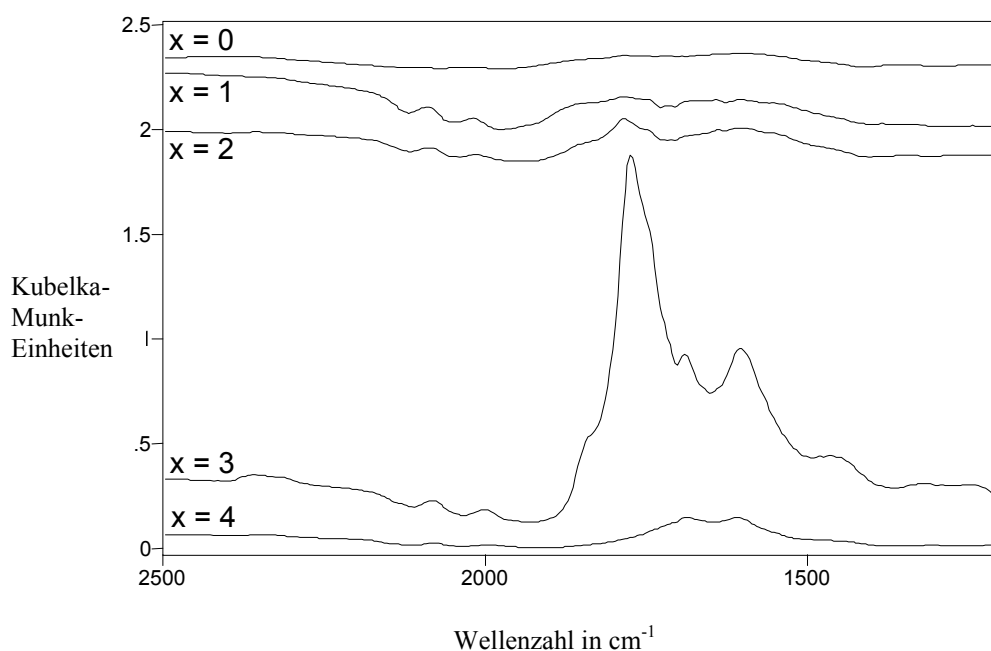


Abb. 8-50 Differenzspektren zwischen $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während der Behandlung mit 5 % Methacrolein und 15 % O_2 in N_2 und dem Katalysator zu Beginn der Meßreihe unter N_2 / O_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

8.11 Temperaturrampenversuche

Neben den unkalzinierten Katalysatoren $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit $0 \leq x \leq 4$ (vgl. Kapitel 8.10) werden auch zwei kalzinierte Katalysatoren ($\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit und ohne Zusatz von CuSb_2O_6) untersucht. Alle werden zunächst eine halbe Stunde bei 25 °C mit N_2 gespült und anschließend einer Temperaturrampe von 25 bis 500 °C mit einer Steigung von 5 °C / min unter 100 Nml / min N_2 ausgesetzt.

8.11.1 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert)

Während der Temperaturrampe wird die Deformationsschwingungsbande physisorbierter Wassermoleküle bei 1622 cm^{-1} [71] deutlich schwächer und ist ab 150 °C nicht mehr zu identifizieren. Die breite OH-Bande bei 3500 cm^{-1} muß in zwei Bereiche unterteilt werden. Von 3700 bis 3500 cm^{-1} verlieren die OH-Valenzschwingungsbanden im gleichen Temperaturbereich an Intensität wie die Bande bei 1622 cm^{-1} . Sie werden daher ebenfalls von physisorbiertem Wasser hervorgerufen. Der Rest nimmt dagegen erst ab 325 °C deutlich ab und ist ab 470 °C nicht mehr nachweisbar. Hierbei sollte es sich daher um fester gebundenes Kristallwasser oder konstitutionelles Wasser handeln.

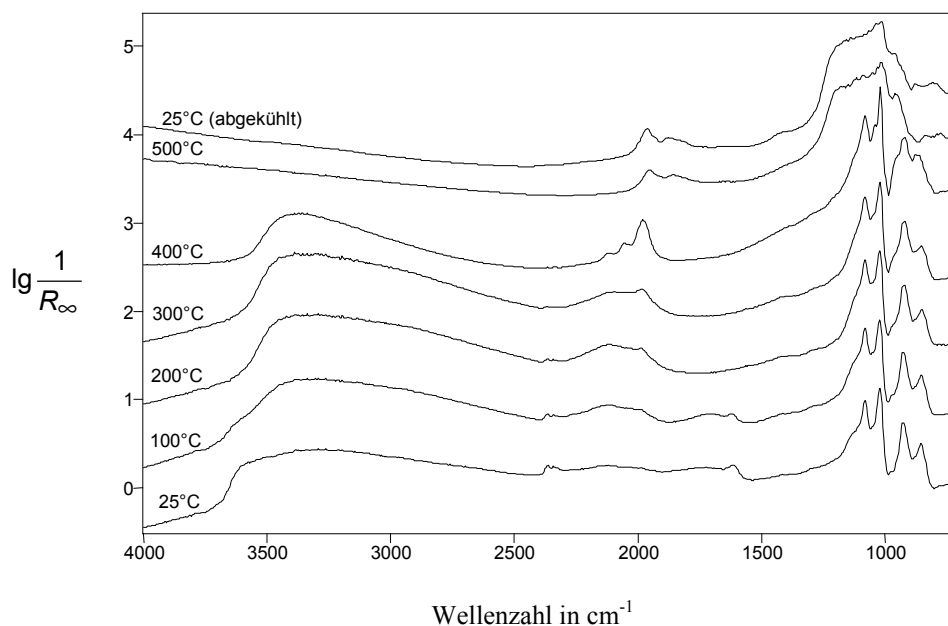


Abb. 8-51 Spektren von $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während einer Temperaturrampe (5 °C / min) unter N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Die Heteropolysäurebanden (1079 , 1017 , 924 und 850 cm^{-1}) zeigen bis 300 °C bezüglich der Bandenlage und der Intensitätsverhältnisse keine signifikanten Änderungen. Die Bande bei 850 cm^{-1} wird ab 300 °C breiter und verschiebt ihr Maximum nach höheren $\tilde{\nu}$. Ab 375 °C bildet sich aus der Mo=O -Bande bei 1037 cm^{-1} eine zusätzliche Bande aus. Nach [29] handelt es sich hierbei um eine V=O -Valenzschwingung von Kationen im VPMo -Gitter. Nach [45] wird diese Bande VO^{2+} -Kationen zugeordnet, die aus dem Anionenkäfig ausscheiden. Die Bande bei 924 cm^{-1} bildet bei der gleichen Temperatur eine Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ aus. Ab 460 °C gehen die Heteropolysäurebanden verloren. Es bilden sich unterhalb von 1200 cm^{-1} Banden aus, die nicht mehr bestimmten Strukturen zugeordnet werden können. Vielmehr handelt es sich hier um eine Überlagerung von verschiedenen Metall-Sauerstoff-Schwingungen. Bei diesem Zerfall der Heteropolysäure werden nach Berndt et al. [25] P-V-Mo-Oxide gebildet. Der bei noch höherer Temperatur zu beobachtende Druckanstieg in der DRIFTS-Zelle läßt sich z. B. mit einer Sublimation von MoO_3 erklären, das sich im Reaktorausgang niederschlägt und diesen verstopft. Die Strukturänderungen bleiben auch beim Abkühlen erhalten, wie das Spektrum zeigt, das man anschließend bei Zimmertemperatur erhält.

Im Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbereich [16], [20], [26], entstehen ab 350 °C bei 2116 , 2055 und 1970 cm^{-1} drei Banden, die mit steigender Temperatur immer deutlicher ausgeprägt werden. Bei 470 °C erfährt die Obertonbande bei 1970 cm^{-1} eine Verschiebung nach 1960 cm^{-1} . Die anderen Obertonbanden verschwinden. Außerdem entsteht eine Bande bei 1875 cm^{-1} . Diese Änderungen treten parallel zu den oben beschriebenen Änderungen der Heteropolysäurebanden auf und sind wie diese auf den Kristallisationsprozeß zurückzuführen.

8.11.2 $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalzinert)

Mit steigender Temperatur wird bei 1610 cm^{-1} die Bande physisorbierten Wassers [71] deutlich schwächer und ist ab 180 °C nicht mehr zu identifizieren. Von der breiten OH-Bande bei 3500 cm^{-1} nimmt ein Bereich von 3700 bis 3500 cm^{-1} im gleichen Temperaturbereich ab wie die Bande bei 1610 cm^{-1} . In diesem Bereich deuten sich während der Abnahme zwei Banden bei 3617 und 3555 cm^{-1} an, die nach [29] Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet werden. Der Rest der breiten OH-Bande verliert erst ab 225 °C

deutlich an Intensität. Ab 350 °C ist er nicht mehr nachweisbar. Hierbei handelt es sich daher um fester gebundenes konstitutionelles Wasser oder Kristallwasser.

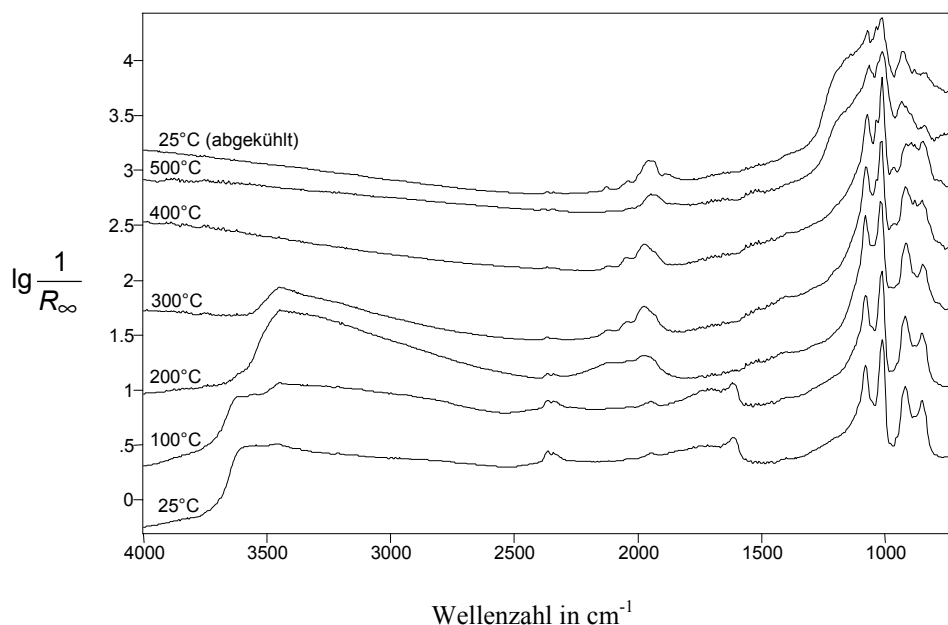


Abb. 8-52 Spektren von $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während einer Temperaturrampe (5 °C / min) unter N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im Bereich der Heteropolysäurebanden (1077, 1010, 917 und 847 cm^{-1}) treten keine Änderungen bis 225 °C auf. Zwischen den Banden bei 917 und 847 cm^{-1} bildet sich ab 225 °C eine weitere Bande bei 877 cm^{-1} aus. Mit weiter steigender Temperatur entstehen außerdem zwei Banden bei 1031 und 962 cm^{-1} . Bei der Bande bei 1031 cm^{-1} [29] handelt es sich nach [29] um V=O-Valenzschwingungen von Kationen im VPMo-Gitter, nach [45] hervorgerufen von VO^{2+} -Kationen, die aus dem Anionenkäfig ausscheiden. Ab 325 °C verliert die Bande bei 917 cm^{-1} immer weiter an Intensität und wird schließlich bei 400 °C in eine Dreierbande bei 914, 894 und 877 cm^{-1} umgewandelt. Ab 300 °C findet eine Verschiebung der P-O-Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ statt. Eine Schulter an der P-O-Bande entsteht ab 460 °C. Gleichzeitig verliert die Bande bei 847 cm^{-1} signifikant an Intensität. Die restlichen Heteropolysäurebanden werden zwar ebenfalls deutlich verändert, lassen sich aber auch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur noch weitestgehend identifizieren. Der bei noch höherer Temperatur zu beobachtende Druckanstieg in der DRIFTS-Zelle lässt sich z. B. mit einer Sublimation von MoO_3 erklären, das den Reaktorausgang verstopft. Dieses Heteropolysäuresalz zerfällt bei 460 °C nach Berndt et al. [25] in $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und P-V-Mo-Oxide. Dies erklärt die oben be-

schriebenen Effekte. Da aber nach dem Zerfall neben den P-V-Mo-Oxiden immer noch ein Heteropolysäuresalz vorliegt, sind sie nicht so deutlich wie bei der Heteropolysäure (vgl. Kapitel 8.11.1).

Ab 175 °C werden drei Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbanden [16], [20], [26] sichtbar, die ab 275 °C bei 2117, 2040 und 1973 cm⁻¹ deutlich zu erkennen sind. Sie verlieren während der oben beschriebenen Strukturumwandlung ab 460 °C an Intensität und lassen sich nicht mehr eindeutig voneinander differenzieren.

8.11.3 Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ (unkalziniert)

Beim Aufheizen erfährt die Deformationsschwingungsbande physisorbierten Wassers bei 1607 cm⁻¹ [71] eine deutliche Intensitätsabnahme und ist ab 200 °C nicht mehr zu identifizieren. Die breite OH-Valenzschwingungsbande bei 3500 cm⁻¹ nimmt von 3700 bis 3500 cm⁻¹ im gleichen Temperaturbereich ab wie die Bande bei 1607 cm⁻¹ und wird dort ebenfalls von physisorbiertem Wasser oder von Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen. Die übrigen OH-Schwingungen dieser breiten Bande werden erst ab 225 °C schwächer und sind ab 470 °C nicht mehr detektierbar. Sie gehören zu fester gebundenem konstitutionellen Wasser oder Kristallwasser.

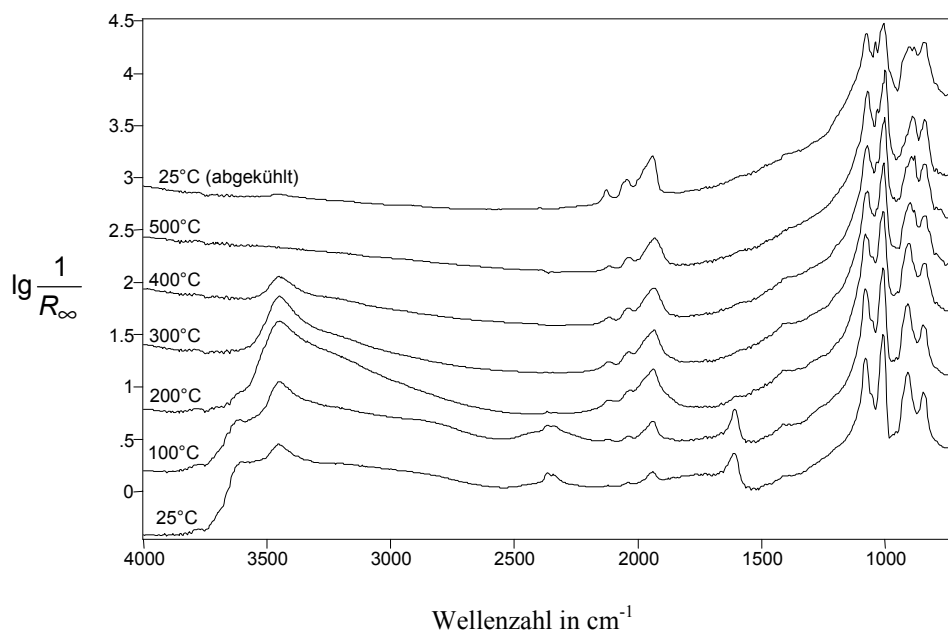


Abb. 8-53 Spektren von Cs₂H₂PVMo₁₁O₄₀ während einer Temperaturrampe (5 °C / min) unter N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bis auf eine Ausnahme erfahren die Heteropolysäurebanden bei 1078, 1006, 906 und 840 cm^{-1} bis 225 °C hinsichtlich der Bandenlage und der Intensitätsverhältnisse nur marginale Änderungen. Zwischen den Banden bei 1078 und 1006 cm^{-1} beginnt sich bereits bei 70 °C eine Bande auszubilden, die ab 350 °C deutlich bei 1035 cm^{-1} zu erkennen ist. Sie wird nach [29] durch V=O-Valenzschwingungen von Kationen im VPMo-Gitter hervorgerufen. Nach [45] kann man diese Bande VO^{2+} -Kationen zuordnen, die aus dem Anionenkäfig ausscheiden. Ab 180 °C bildet sich zwischen den Banden bei 906 und 840 cm^{-1} eine weitere bei 878 cm^{-1} aus. Die Bande bei 906 cm^{-1} verliert gleichzeitig immer mehr an Intensität. Ab 125 °C findet eine Verschiebung der P-O-Bande nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ bzw. die Ausbildung einer neuen Bande bei niedrigeren $\tilde{\nu}$ statt. Die beschriebenen Veränderungen bleiben auch nach dem Abkühlen auf 25 °C erhalten. Weitere Änderungen kann man im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachten. Im Vergleich zu den beiden zuvor untersuchten Verbindungen (vgl. Kapitel 8.11.1 und 8.11.2) treten keine deutlichen Veränderungen bei hohen Temperaturen auf, die mit Strukturumwandlungen korreliert werden könnten.

Im Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbereich [16], [20], [26] sind ab 130 °C drei Banden bei 2117, 2033 und 1937 cm^{-1} deutlich sichtbar. Sie bleiben auch beim Abkühlen auf Zimmertemperatur erhalten.

8.11.4 $\text{Cs}_3\text{HPV}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ (unkalziniert)

Die OH-Deformationsschwingungsbande bei 1622 cm^{-1} verliert zusammen mit einem Bereich von 3700 bis 3500 cm^{-1} , der von OH-Valenzschwingungen verursacht wird, mit steigender Temperatur an Intensität und ist bereits ab 100 °C nicht mehr nachzuweisen. Diese Banden sollten daher von physisorbiertem Wasser oder Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen werden. Kristallwasser oder konstitutionelles Wasser ist für den Rest der breiten OH-Bande bei 3500 cm^{-1} verantwortlich. Hier erfolgt erst ab 270 °C eine deutliche Intensitätsabnahme. Eine vollständige Wasserentfernung ist bei diesem Katalysator während der Temperaturrampe nicht möglich. Auch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist ein Teil des Wassers immer noch in der Struktur eingebunden.

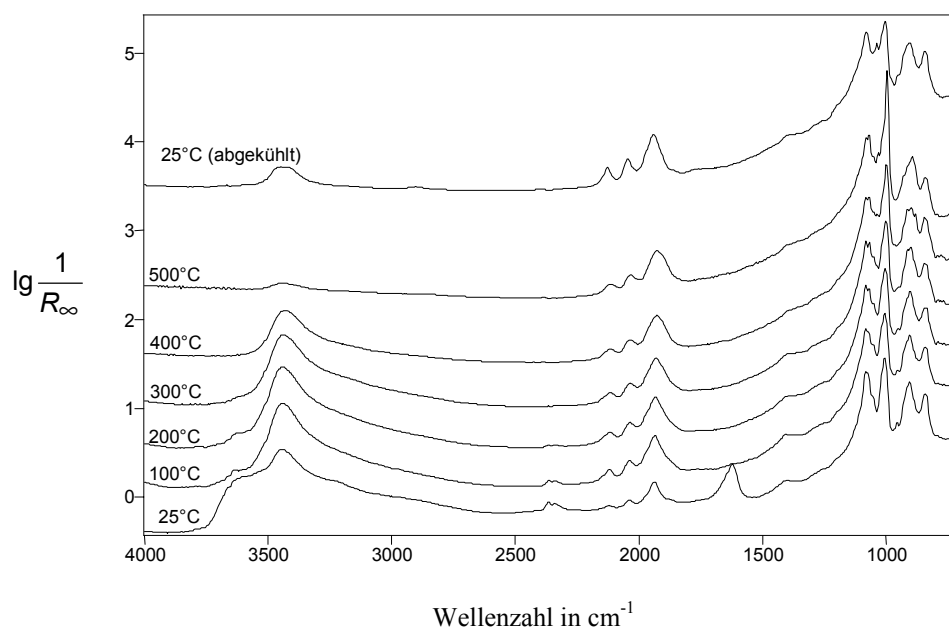


Abb. 8-54 Spektren von $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während einer Temperaturrampe ($5^\circ\text{C} / \text{min}$) unter N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Im Bereich der Heteropolysäurebanden (1079 , 1005 , 903 und 839 cm^{-1}) verschiebt sich die $\text{Mo}=\text{O}$ -Bande bei 1005 cm^{-1} mit steigender Temperatur nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ und wird deutlich intensiver. Die Bande bei 903 cm^{-1} beginnt sich ab 320°C in drei Banden bei 913 , 897 und 878 cm^{-1} aufzuspalten. Ab 250°C entsteht bei 1027 cm^{-1} eine neue Bande. Sie wird nach [45] VO^{2+} -Kationen zugeordnet, die aus dem Anionenkäfig ausscheiden. Nach [29] handelt es sich um $\text{V}=\text{O}$ -Valenzschwingungen von Kationen im VPMo -Gitter. Diese Bande ist nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur immer noch bei 1033 cm^{-1} vorhanden. Alle anderen Änderungen im Bereich der Heteropolysäurebanden sind nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder verschwunden. $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ stellt also offensichtlich eine sehr stabile Verbindung dar, da die Banden dieses Heteropolysäuresalzes im Gegensatz zu $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ kaum verändert werden. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Berndt et al. [25] überein, wo durch den Zerfall von $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ neben P-V-Mo -Oxiden das hier untersuchte Heteropolysäuresalz ($\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$) als stabile Spezies gebildet wird.

Bei 2116 , 2035 und 1932 cm^{-1} erkennt man bei diesem Heteropolysäuresalz von Anfang an drei Banden im Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbereich [16], [20], [26]. Auch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur sind diese Banden noch unverändert vorhanden.

8.11.5 Cs₄PVMo₁₁O₄₀ (unkalziniert)

Ab 70 °C wird die Deformationsschwingungsbande physisorbierter Wassermoleküle bei 1625 cm⁻¹ [71] deutlich schwächer und ist ab 130 °C nicht mehr zu identifizieren. Von der breiten OH-Bande bei 3800 bis 2800 cm⁻¹ nimmt von 3800 bis 3500 cm⁻¹ ein Bereich im gleichen Temperaturbereich ab wie die Bande bei 1625 cm⁻¹. Er kann ebenfalls physisorbiertem Wasser zugeordnet werden. Das gleiche gilt für einen Bereich von ca. 3300 bis 2800 cm⁻¹. Während der Abnahme dieser OH-Banden wird eine intensive Bande bei 3430 cm⁻¹ sichtbar, die vorher zum Teil durch die anderen OH-Banden überdeckt war. Ab 280 °C verliert sie an Intensität. Eine vollständige Wasserentfernung ist während der Temperaturrampe nicht möglich. Auch nach dem Abkühlen auf 25 °C ist ein Teil des Wassers immer noch in der Struktur eingebunden. Hierbei handelt es sich daher um fester gebundenes Kristallwasser oder konstitutionelles Wasser.

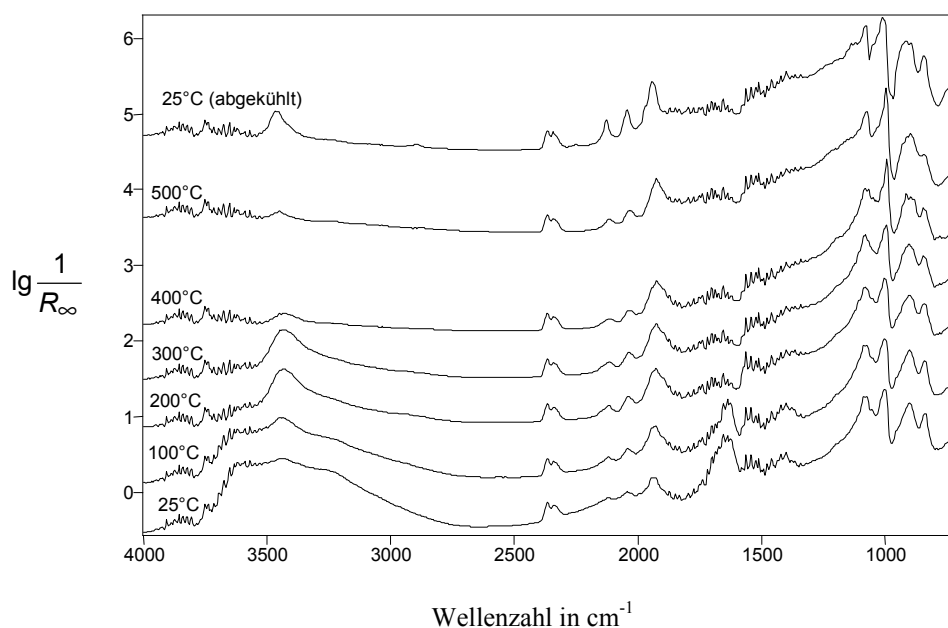


Abb. 8-55 Spektren von Cs₄PVMo₁₁O₄₀ während einer Temperaturrampe (5 °C / min) unter N₂. Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei den Heteropolysäurebanden (1085, 1072, 1002, 900 und 836 cm⁻¹) zeigen sich von Anfang an zwei P-O-Banden bei 1085 und 1072 cm⁻¹, hervorgerufen von einer Symmetriereduktion durch die anwesenden Cäsiumatome. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist diese Aufspaltung verschwunden. Statt dessen hat sich bei 1133 cm⁻¹ eine neue Schulter ausgebildet. Die Mo=O-Bande bei 1002 cm⁻¹ verschiebt sich mit steigen-

der Temperatur nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ und zeigt eine deutliche Intensitätssteigerung. Nach dem Abkühlen auf 25 °C liegt sie bei 1009 cm^{-1} und auch die stärkere Intensität ist wieder verschwunden, so daß man von einem reversiblen Temperatureffekt ausgehen muß. Die Bande bei 900 cm^{-1} spaltet sich ab 300 °C in drei Banden bei 913, 897 und 879 cm^{-1} auf. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur lassen sich lediglich zwei Banden bei 914 und 894 cm^{-1} nachweisen. Ab 380 °C kann man eine schwache neue Bande bei 1029 cm^{-1} erkennen, die nach einigen Minuten bei 500 °C wieder verschwindet. Auch am Ende der Messung läßt sich bei 25 °C diese Bande nicht mehr nachweisen. Es handelt sich hierbei um eine V=O-Valenzschwingung von Kationen im VPMo-Gitter [29]. Nach [45] wird diese Bande VO^{2+} -Kationen zugeordnet, die aus dem Anionenkäfig ausscheiden. Dieser Effekt scheint also bei diesem Heteropolysäuresalz nur temporär aufzutreten. Der Grund könnte sein, daß zu viele Cäsiumionen in der Struktur sind, so daß VO^{2+} nur bei bestimmten Temperaturen Platz findet. Im Gegensatz zu $\text{Cs}_3\text{HPV}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$, bei dem nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur praktisch keine Veränderungen zu der Ausgangsverbindung vorlagen, treten hier einige Unterschiede auf, so daß in Übereinstimmung mit Berndt et al. [25] man folgern kann, daß $\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ eine weniger stabile Verbindung darstellt. Am Ende der Messung stieg der Druck in der DRIFTS-Zelle bei diesem Heteropolysäuresalz nicht an. Dies läßt darauf schließen, daß das durch den höheren Cäsiumgehalt stabilisierte Heteropolysäuresalz nicht so stark zersetzt wird, wie das bei $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ bzw. $\text{Cs}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ der Fall ist.

Die Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbanden [16], [20], [26] bei 2118, 2041 und 1940 cm^{-1} sind von Anfang an deutlich zu erkennen. Auch nach dem Abkühlen auf 25 °C sind sie noch unverändert vorhanden.

8.11.6 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (kalziniert)

Das von der BASF präparierte Heteropolysäuresalz $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ wurde bereits nach der Herstellung sechs Stunden bei 370 °C getempert. Die Intensitäten der Schulter im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3700 bis 3500 cm^{-1} und der OH-Deformationsschwingungsbande bei 1611 cm^{-1} nehmen während der Temperaturrampe ab. Beide sind ab 200 °C nicht mehr zu identifizieren. Sie werden von relativ schwach gebundenem physisorbiertem Wasser [71] bzw. von Oberflächenhydroxylgruppen verursacht. Eine

Bande bei 3449 cm^{-1} wird ab 200 °C deutlich schwächer. Eine vollständige Entfernung dieser Bande wird erst nach fünf Minuten bei 500 °C erreicht. Die breite OH-Bande bei 3227 cm^{-1} verliert zusammen mit der Bande bei 1415 cm^{-1} ab 400 °C an Intensität. Eine nahezu vollständige Wasserentfernung gelingt erst am Ende der Temperaturrampe nach zehn Minuten bei 500 °C . Hierbei handelt es sich daher um fester gebundenes konstitutionelles Wasser oder um Kristallwasser. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur lassen sich bis auf eine sehr schwache Bande bei 1415 cm^{-1} keine OH-Banden mehr nachweisen.

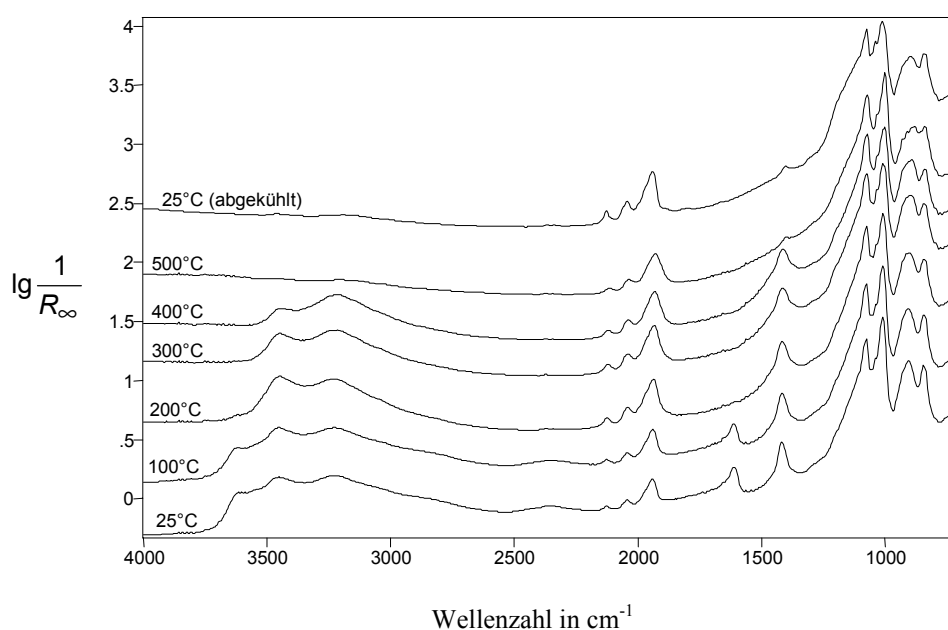


Abb. 8-56 Spektren von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ während einer Temperaturrampe ($5\text{ °C} / \text{min}$) unter N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei allen Heteropolysäurebanden (1074 , 1035 , 1009 , 902 und 840 cm^{-1}) läßt sich mit steigender Temperatur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$ beobachten. Da sich alle Banden nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder an der gleichen Stelle wie vor dem Erhitzen befinden, muß man von einer reversiblen temperaturbedingten Verschiebung ausgehen. Zwischen den beiden Banden bei 902 und 840 cm^{-1} bildet sich ab 175 °C eine Schulter an der Bande bei 902 cm^{-1} aus, die mit steigender Temperatur intensiver wird und letztlich dafür sorgt, daß bei 500 °C die Banden in diesem Bereich nur noch schwer identifiziert werden können. Nach dem Abkühlen auf 25 °C lassen sich wieder zwei Banden bei 894 und 839 cm^{-1} erkennen. Somit sind auch diese Veränderungen weitgehend reversibel. Eine schwache Schulter

an der P-O-Bande nach höheren $\tilde{\nu}$, die sich nach [29] mit dem Einbau von Vanadium in die Keggin-Einheit und der damit verbundenen Symmetrierniedrigung des PO_4 -Tetraeders erklären läßt, ist nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur etwas stärker ausgeprägt. Diese einzige irreversible Änderung könnte darauf hinweisen, daß durch die Temperaturbehandlung vermehrt Vanadium in die Keggin-Einheiten eingebaut wird.

Im Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbereich [16], [20], [26] sind bei diesem Heteropolysäuresalz von Anfang an drei Banden bei 2122, 2040 und 1935 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Auch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur sind diese Banden unverändert vorhanden.

8.11.7 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit 8,06 % CuSb_2O_6 (kalziniert)

Das von der BASF präparierte Heteropolysäuresalz $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ wurde bereits nach der Herstellung sechs Stunden bei $370\text{ }^\circ\text{C}$ getempert und anschließend mit 8,06 % CuSb_2O_6 versetzt. Während der Temperaturrampe verlieren die Schulter im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3614 cm^{-1} und die OH-Deformationsschwingungsbande bei 1616 cm^{-1} deutlich an Intensität und sind ab $170\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr zu identifizieren. Sie werden daher von schwach gebundenem physisorbiertem Wasser bzw. von Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen [71]. Die OH-Bande bei 3450 cm^{-1} wird ab $220\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich schwächer. Eine vollständige Entfernung gelingt bei $440\text{ }^\circ\text{C}$. Die breite OH-Valenzschwingungsbande bei 3244 cm^{-1} bleibt zusammen mit der OH-Deformationsschwingungsbande bei 1419 cm^{-1} sehr lange vorhanden. Sie werden beide konstitutionellem Wasser bzw. Kristallwasser zugeordnet. Da die Bande bei 3244 cm^{-1} von der Bande bei 3450 cm^{-1} überlagert wird, scheint sie bereits früher an Intensität zu verlieren. Tatsächlich nehmen die Intensitäten der Banden bei 3244 und 1419 cm^{-1} erst ab $370\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich ab. Eine nahezu vollständige Wasserentfernung gelingt bei $420\text{ }^\circ\text{C}$. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur lassen sich keine OH-Banden mehr nachweisen.

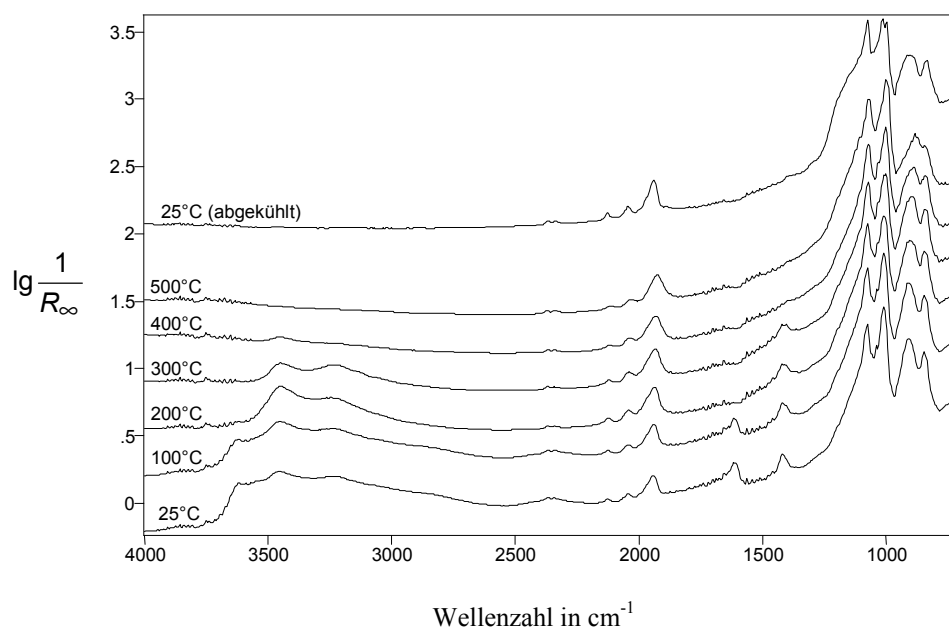


Abb. 8-57 Spektren von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mit 8,06 % CuSb_2O_6 während einer Temperaturrampe (5 °C / min) unter N_2 . Die Spektren sind auf der Ordinate verschoben.

Bei allen Heteropolysäurebanden (1074, 1035, 1008, 910 und 842 cm^{-1}) beobachtet man, genau wie bei der Verbindung ohne CuSb_2O_6 -Zusatz (vgl. Kapitel 8.11.6) mit steigender Temperatur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Verschiebung nach niedrigeren $\tilde{\nu}$. Nach dem Abkühlen auf 25 °C liegen aber, bis auf die unten beschriebenen Einschränkungen, alle Banden wieder an der gleichen Stelle wie vor dem Erhitzen. Es handelt sich also um eine weitgehend reversible temperaturbedingte Bandenverschiebung. Zwischen den Banden bei 910 und 842 cm^{-1} bildet sich ab 120 °C eine Schulter an der Bande bei 910 cm^{-1} aus, die mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt. Bei 500 °C lassen sich die Banden in diesem Bereich nur noch schwer identifizieren. Nach dem Abkühlen auf 25 °C erkennt man eine deutlich verbreiterte Bande bei 910 cm^{-1} und eine Bande bei 834 cm^{-1} . Eine schwache Schulter nach höheren $\tilde{\nu}$ an der P-O-Bande ist nach dem Abkühlen auf 25 °C stärker ausgeprägt. Da sie nach [29] durch einen Einbau von Vanadium in die Keggin-Einheit und der damit verbundenen Symmetrierniedrigung des PO_4 -Tetraeders entsteht, könnte dies bedeuten, daß durch die Temperaturbehandlung vermehrt Vanadium in die Keggin-Einheiten eingebaut wird. Die V=O-Bande bei 1035 cm^{-1} geht oberhalb 400 °C immer mehr in eine Schulter über und ist nach fünf Minuten bei 500 °C nicht mehr nachweisbar. Auch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bleibt diese Bande verschwunden. Neben der Mo=O-Bande

bei 1011 cm^{-1} ist nach dem Abkühlen noch eine weitere Bande bei 997 cm^{-1} zu erkennen, die nach acht Minuten bei 500 °C ausgebildet wurde.

Bei 2125 , 2042 und 1940 cm^{-1} sind bei diesem Heteropolysäuresalz bereits bei 25 °C Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingungsbanden [16], [20], [26] deutlich zu erkennen. Auch nach der Temperaturrampe und dem Abkühlen auf 25 °C sind diese Banden unverändert vorhanden.

Bei dem im Kapitel 8.11.6 untersuchten Heteropolysäuresalz, das sich von dem hier verwendeten lediglich durch den fehlenden Promotor-Zusatz unterschied, waren alle Veränderungen, die im Rahmen der Temperaturrampe auftraten, reversibel. Der hier untersuchte Katalysator mit CuSb_2O_6 -Promotor verliert bei 500 °C eine V=O -Bande, eine Bande bei 997 cm^{-1} wird bei gleicher Temperatur neu ausgebildet. Dies ist ein Hinweis auf eine Strukturveränderung des Katalysators, die eventuell zu einer Verringerung der Langzeitstabilität führen kann.

9 Literatur

- [1] Kripylo, P.; Wendtland, K.-P.; Vogt, F. *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, **1993**, 5 - 6.
- [2] Thomas, J. M. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963 - 989.
- [3] Gallei, E. in: *Katalyse – Topics in Chemistry: Heterogene Katalysatoren – Moderne Werkzeuge für Stoffumwandlungen*, BASF Aktiengesellschaft (Hrsg.) **1994**, 14 - 23.
- [4] Davydov, A. A.; Mikhaltchenko, V. G.; Sokolovskii, V. D.; Boreskov, G. K. *J. Catal.* **1978**, 55, 299 - 313.
- [5] Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71(8), 861 - 864.
- [6] Ohara, T.; Sato, T.; Shimizu, N.; Prescher, G.; Schwind, H.; Weiberg, O. in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fünfte Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**, Vol. A1, 149 - 160.
- [7] Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrielle Organische Chemie*, korrigierter Nachdruck der dritten, überarbeiteten und erweiterten Auflage, VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1990**, 301 - 313.
- [8] Petzoldt, J. C. *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [9] Mars, P.; van Krevelen, D. W. *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41 - 59.
- [10] Delmon, B.; Ruiz, P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, 35, 303 - 314.
- [11] Weng, L. T.; Delmon, B. *Applied Catalysis A: General* **1992**, 81, 142 - 213.
- [12] Krabbetz, R.; Ferrmann, W.; Engelbach, H.; Balm, P. (BASF AG), Europ. Patent 0017000 A1, **1980**.
- [13] Böhling, R. *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [14] Hibst, H. *Protokoll zum 1. Projekttreffen zum BMBF-Verbundvorhaben 03D0058A4: Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden- Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur* **1997**.
- [15] Werner, H.; Timpe, O.; Herein, D.; Uchida, Y.; Pfänder, N.; Wild, U.; Schlögl, R.; Hibst, H. *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153 - 163.
- [16] Mestl, G.; Verbruggen, N. F. D.; Bosch, E.; Knoezinger, H. *Langmuir* **1996**, 12, 2961 - 2968.
- [17] Seyedmonir, S. R.; Abdo, S.; Howe, R. F. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1233 - 1235.
- [18] Mitchell, P.; Trifiro, F. *J. chem. Soc. [London] A* **1970**, 3183 - 3188.

- [19] Trifiro, F.; Centola, P.; Pasquon, I. *J. Catal.* **1968**, *10*, 86 - 88.
- [20] Schraml-Marth, M.; Wokaun, A.; Baiker, A. *J. Catal.* **1990**, *124*, 86 - 96.
- [21] Tarama, K.; Teranishi, S.; Yoshida, S.; Tamura, N. *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis - Amsterdam 20-25 July 1964* (Ed.: Sachter, W. M. H.; Schuit, G. C. A.; Zwietering, P.) North Holland Publishing Company, Amsterdam **1965**, 282 - 293.
- [22] Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. *Advances in Catalysis* **1996**, *41*, 113 - 252.
- [23] Misono, M. *Catal. Rev.* **1987**, *29*, 269 - 321.
- [24] Watzenberger, O. *Dissertation*, Universität Erlangen, **1991**.
- [25] Berndt, S.; Herein, D.; Zemlin, F.; Beckmann, E.; Weinberg, G.; Schütze, J.; Mestl, G.; Schlögl, R. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*(5), 763 - 774.
- [26] Centeno, M. A.; Benitez, J. J.; Malet, P.; Carrizosa, I.; Odriozola, J. A. *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 416 - 422.
- [27] Werner, H.; Berndt, S.; Herzog, B.; Lee, J. K.; Zemlin, F.; Uchida, Y.; Schlögl, R. *Tagungsband zum XXIX. Jahrestreffen dt. Katalytiker* **1996**, 114 - 115.
- [28] Herzog, B.; Wohlers, M.; Schlögl, R. *Mikrochim. Acta, Suppl.* **1997**, *14*, 703 - 704.
- [29] Bergier, T.; Brückmann, K.; Haber, J. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 475 - 480.
- [30] Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**.
- [31] Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. *GIT Laborfachzeitschrift* **1999**, *43*(5), 476 - 479.
- [32] Clark R. et al. *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Volume 9, Heyden, London, **1982**, 63 - 129.
- [33] Korte, E. H. *Infrarot - Spektroskopie diffus reflektierender Proben*, in: Analytiker Taschenbuch (Hrsg.: Günzler, H.; Bordorf, R.; Fresenius, W.; Huber, W.; Kelker, H.; Lüderwald, I.; Tölg, G.; Wissner, H.) Band 9, **1990**, 91 - 123.
- [34] Mitchell, M. B. *Adv. Chem. Ser.* **1993**, *236*, 351 - 375.
- [35] Fuller, M. P.; Griffith, P. R. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1906 - 1910.
- [36] Kortüm G.; Delfs, H. *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 405 - 413.
- [37] Harrick Scientific Corporation, *Gerätebeschreibungen*, Ossining, New York, USA.
- [38] Kubelka, P.; Munk, F. *Z. tech. Physik* **1931**, *12*, 593 - 601.

- [39] Schoonheydt, R. A. in: *Characterization of Heterogenous Catalysts* (Ed.: Delannay, F.) **1984**, 125 - 160.
- [40] Bulko, J. B.; Herman, R. G.; Klier, K.; Simmons, G. W. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 3118 - 3122.
- [41] Fuller, E. L. Jr.; Smyrl, N. R.; Howell, R. L. in: *Chemical, Biological and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy* (Ed.: Durig, J. R.) Wiley & Sons, New York, **1985**, 215 - 252.
- [42] Barth, T.; Seim, M.; Christy, A. A.; Kvalheim, O. M. *Org. Geochem.* **1995**, 23(2), 139 - 158.
- [43] Miller, M. P. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1987**, 23(4), 329 - 345.
- [44] Tichy, J.; Machek, J. *Catal. Lett.* **1992**, 15(4), 401 - 404.
- [45] Herzog, B. *Dissertation* Universität Frankfurt, **1994**.
- [46] Popova, G. Ya.; Davydov, A. A.; Andrushkevich, T. V.; Zakharov, I. I. *Kinet. Catal.* **1995**, 36(1), 125 - 136.
- [47] Basini, L. *Catal. Today* **1998**, 41, 277 - 285.
- [48] Hamadeh, I. M.; King, D.; Griffiths, P. R. *J. Catal.* **1984**, 88, 264 - 272.
- [49] Kubelkova, L.; Hoser, H.; Riva, A.; Trifiro, F. *Zeolites* **1983**, 3, 244 - 248.
- [50] Sordelli, L.; Psaro, R.; Dossi, C.; Fusi A. (Ed. Dines T. J. et al.), *Catalysis and Surface Characterisation* **1992**, 127 - 135.
- [51] Bulushev, D. A.; Paukshtis, E. A.; Nogin, Y. N.; Bal'zhinimaev, B. S. *Applied Catalysis A: General* **1995**, 123, 301 - 322.
- [52] Fricke, R.; Lohse, U.; Schnabel, K. H.; Schreier, E. *Tagungsband zum XXVIII. Jahrestreffen dt. Katalytiker* **1995**, 86 - 87.
- [53] Weigel, J.; Fröhlich, C.; Baiker, A.; Wokaun, A. *Appl. Catal. A: General* **1996**, 140, 29 - 45.
- [54] Keskinen, K. M.; Pakkanen, T. T.; Raulo, P.; Routsalainen, M.; Sarv, P.; Tiitta, M. in: *Studies in Surface Science and Catalysis - Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art* (Ed.: Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W.) **1994**, 84, 875 - 882.
- [55] Connor, P. T. *Dissertation*, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ **1989**.
- [56] Schneider, H.; Tschudin, S.; Schneider, M.; Wokaun, A.; Baiker, A. *J. Catal.* **1994**, 147, 5 - 14.
- [57] Kappers, M. J.; Van der Maas, J. H. *Catal. Lett.* **1991**, 10(5-6), 365 - 372.

- [58] Johson, S. A.; Rinkus, R. M.; Diebold, T. C.; Maroni, V. A. *Appl. Spectrosc.* **1988**, 42(8), 1369 - 1375.
- [59] Heinrich, F.; Löffler, E.; Roessner, F. *Tagungsband zum 11. Deutschen Zeolith-Treffen*, Stuttgart **1999**, KV13.
- [60] Putzig, C. L.; Leugers, M. A.; McKelvy, M. L.; Mitchell, G. E.; Nyquist, R. A.; Papenfuss, R. R.; Yurga, L. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 26R - 66R.
- [61] McKelvy, M. L.; Britt, T. R.; Bradley, L. D.; Gillie, J. K.; Lentz, L. A.; Leugers, A.; Nyquist, R. A.; Putzig, C. L. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 93R - 160R.
- [62] Busca, G. *Catal. Today* **1996**, 27, 323 - 352.
- [63] Busca, G. *Catal. Today* **1996**, 27, 457 - 496.
- [64] Southward B. W. L.; Vaughan, J. S.; O'Connor, C. T. *J. Catal.* **1995**, 153, 293 - 303.
- [65] Poole, N.; Chalmers J.M.; Moore, N. *1985 International Conference on Fourier and Computerised Spectroscopy* (Ed.: J. G. Grasselli and D. G. Cameron), Proc. SPIE 553, SPIE, Washington, **1985**, 468 - 469.
- [66] Kripylo, P. *Chem. Tech.* **1982**, 34(7), 371 - 373.
- [67] Trifiro, F.; Pasquon, I. *J. Catal.* **1968**, 12, 412 - 416.
- [68] Forzatti, T.; Trifiro, F.; Villa, P. L. *J. Catal.* **1978**, 55, 52 - 57.
- [69] Serwicka, E. M.; Black, J. B.; Goodenough, J. B. *J. Catal.* **1987**, 106, 23 - 37.
- [70] Eguchi, K.; Toyozawa, Y.; Yamazoe, N.; Seiyama, T. *J. Catal.* **1983**, 83, 32 - 41.
- [71] Trifiro, F.; Kubelkova, L.; Pasquon, I. *J. Catal.* **1970**, 19, 121 - 126.
- [72] Morozova, O. S.; Rozentuller, B. V.; Kuttyrev, M. Yu.; Kadushin, A. A.; Margolis, L. Ya.; Krylov, O. V. *Bulletin of the Academy of Science of the USSR / Division of Chemical Science* **1978**, 466 - 472.
- [73] Andrushkevich, T. V.; Popova, G. Ya. *Russian Chemical Reviews* **1991**, 60(9), 1023 - 1034.
- [74] Andrushkevich, T. V. *Kinet. Catal.* **1997**, 38(2), 266 - 276.
- [75] Andrushkevich, T. V.; Bondareva, V. M.; Popova, G. Ya.; Plyasova, L. M. in: *New developements in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal.* (Ed.: Ruiz, P.; Delmon, B.) Elsevier, Amsterdam, **1992**, 72, 91 - 100.
- [76] Tichy, J. *Appl. Catal. A: General* **1997**, 157, 363 - 385.
- [77] Kubelkova, L.; Trifiro, F. *J. Catal.* **1972**, 26, 242 - 246.

- [78] Grabowski, R.; Haber, J.; Sloczynski, J. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, *12*(2), 119 - 124.
- [79] Tichy, J.; Davydov, A. A. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 835 - 838.
- [80] Niwa, W.; Tanaka, Y.; Muzanami, Y. *J. Colloid and Interface Science* **1982**, *89*, 571 - 573.
- [81] Zhdanova, K. P.; Popova, N. I. *Kinet. Catal.* **1968**, *9*, 326 - 331.
- [82] Popova, G. Ya.; Davydov, A. A.; Andrushkevich, T. V.; Budneva, A. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, *33*(2), 293 - 298.
- [83] Popova, G. Ya.; Andrushkevich, T. V.; Meshcheryakov, V. D.; Davydov, A. A. *Kinet. Catal.* **1990**, *31*, 351 - 356.
- [84] Popova, G. Ya.; Davydov, A. A.; Zakharov, I. N.; Andrushkevich, T. V. *Kinet. Catal.* **1982**, *23*, 692 - 699.
- [85] Günzler, H.; Heise, H. M. IR-Spektroskopie – Eine Einführung, dritte, neubearbeitete Auflage, VCH Verlag, Weinheim, **1996**.
- [86] *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: Falbe, J.; Regitz, M.) Paperback-Ausgabe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1995**.
- [87] Heß, B. A.; Vorlesung im Rahmen des Graduiertenkollegs des FB Chemie der TUD, **1999**.
- [88] Foresman, J. B.; Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1999**.
- [89] Andzelm, J. W.; Alvarado-Swaisgood, A. E.; Axe, F. U.; Doyle, M. W.; Fitzgerald, G.; Freeman, C. M.; Gorman, A. M.; Hill, J. R.; Kölmel, C. M.; Levine, S. M.; Saxe, P. W.; Stark, M.; Subramanian, L.; van Daelen, M. A.; Wimmer, E.; Newsam, J. M. *Catal. Today* **1999**, *50*, 451 - 477.
- [90] Wang, Y.; De Smedt, J.; Coucke, I.; Van Alsenoy, C.; Geise, H. J. *J. Mol. Struct.* **1993**, *299*, 43 - 59.
- [91] Witko, M.; Tokarz, R.; Hermann, K. *Pol. J. Chem.* **1998**, *72*, 1565 - 1583.
- [92] Pacchioni, G. in: *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films* (Eds.: Lambert, R. M.; Pacchioni, G.) Kluwer Academic Publishers, **1997**, 395 - 424.
- [93] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, vierte, überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**, 37.
- [94] Kubelka, P. *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*(5), 448 - 457.

- [95] Böhling, R.; Drochner, A.; Fehlings, M.; König, D.; Vogel, H. *Chem. Ing. Tech.* **1999** 71(3), 226 - 230.
- [96] Schott Glasgeräte, *Laborglaskatalog Nr. 50040*, **1994**, 87.
- [97] Krauß, K. *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [98] Hinchliffe, A. *Modelling Molecular Structures*, John Wiley & Sons, Chichester, New York **1995**.
- [99] Frisch, A.; Frisch, M. J. *Gaussian 98 User's Reference, Second Edition*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1999**.
- [100] Fehlings, M. 3. *Zwischenbericht zum BMBF-Verbundvorhaben 03D0058C0: Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden- Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur* **1998**.
- [101] Kröhnert, J. *Diplomarbeit*, Technische Fachhochschule Berlin, **1999**.
- [102] Böhnke, H. *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [103] Groß, E. K. U.; Vorlesung im Rahmen des Graduiertenkollegs des FB Chemie der TUD, **1999**.
- [104] Hibst, H. 2. *Zwischenbericht zum BMBF-Verbundvorhaben 03D0058A4: Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden- Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur* **1998**.
- [105] Staemmler, V.; Vorlesung im Rahmen des Graduiertenkollegs des FB Chemie der TUD, **1999**.
- [106] Morterra, C.; Magnacca, G. *Catal. Today* **1996**, 27, 497 - 532.
- [107] Hargis, C. W.; Young, H. S. (Eastman Kodak Company), *Oxidative Dehydrogenation Process* US Patent 3532740, **1961**.
- [108] Hoefs, E. V.; Monnier, J. R.; Keulks, G. W. *J. Catal.* **1979**, 57, 331 - 337.
- [109] Fehlings, M. *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [110] Sakata, K.; Misono, M.; Yoneda, Y. *Chem. Lett.* **1980**, 151 - 154.
- [111] Tsuneki, H.; Niiyama, H.; Echigoya, E. *Chem. Lett.* **1978**, 645 - 648.
- [112] Tsuneki, H.; Niiyama, H.; Echigoya, E. *Chem. Lett.* **1978**, 1183 - 1186.

10 Anhang

10.1 Verwendete Geräte und Reagenzien

Geräte:

- Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer FTS 175 C der Firma BIO-RAD
- dreidimensionaler Praying-Mantis-Zusatz für die diffuse Reflexion der Harrick Scientific Corporation
- DRIFTS-Reaktionskammer (verbessertes Modell der Reaktionskammer HVC-DR2 der Harrick Scientific Corporation)
- DRIFTS-Reaktionskammer (Eigenentwicklung [5], Patentschutz beantragt)
- PID-Regler KS 40 der Firma Philips
- Hochleistungsheizpatrone mit eingebautem NiCr-Ni-Thermoelement HS/T der Firma Heinz Stegmeier GmbH (Durchmesser 6,5 mm, Länge 40 mm, Leistung 125 W bei 220 V)
- NiCr-Ni-Thermoelemente der Firmen Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH und Greisinger electronic GmbH
- Massendurchflußregler EL-FLOW der Firma Bronkhorst und 5850TR der Firma Brooks
- Heizleitungen unterschiedlicher Länge der Firmen ISOPAD und Horst
- Kryostat Modell unistat der Firma Huber
- Thermostate Modell HC der Firma Julabo
- Wechselstromsteller Modell 013 und 014 der Firma Gerstel
- Mehrkanaltemperaturanzeigergerät, Eigenbau der BASF AG

Software:

- WIN-IR-Software Version 4.14 der Firma BIO-RAD
- Molecular Modelling Software *Gaussian* 98

Reagenzien:

Soweit nicht anders erwähnt, wurden handelsübliche Chemikalien verwendet. Die Gase stammen von der Linde AG, Mainz Kostheim. Die Katalysatorphasen wurden von der

BASF AG, Ludwigshafen und vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie und Strukturforschung, Berlin zur Verfügung gestellt.

- Aceton($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): R: 37/38-41
S: 16-33-3/7-26-36
- Acrolein ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$): R: 45-26/27/28-34-43
S: 16-26-36/37/39-45
- Acrylsäure ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$): R: 23/24/25-34
S: 45-26-27-36/37/39
- Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$): R: 35-21
S: 16-45-26-36/37/39
- Isobuttersäure ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$): R: 34-20/21/22
S: 26-27-36/37/39
- Isobutyraldehyd ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$): R: 20/21/22
S: 16-3/7-26-36
- Methacrolein ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$): R: 23/24/25-34
S: 16-26-36/37/39-45
- Methacrylsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$): R: 34-20/21/22-43
S: 26-27-36/37/39
- Phenothiazin: R: 20/21/22-36/37/38-43-40
S: 26-36-22

- Wasserstoff (H_2): Reinheitsgrad 99,9990 %
- Stickstoff (N_2): Reinheitsgrad 99,8 %
- Sauerstoff (O_2): Reinheitsgrad 99,995 %

- Katalysatorphasen:
 - ◆ $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (FHI, unkalziniert)
 - ◆ $\text{Cs}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (FHI, unkalziniert)
 - ◆ $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (FHI, unkalziniert)
 - ◆ $\text{Cs}_3\text{H}_1\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (FHI, unkalziniert)
 - ◆ $\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (FHI, unkalziniert)
 - ◆ $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (BASF, mit und ohne CuSb_2O_6 -Zusatz, kalziniert)
 - ◆ $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (BASF, kalziniert, $32,1 \leq x \leq 38,1$)

10.2 FTIR-Steuerprogramme

10.2.1 SCAN.AB

Es handelt sich hierbei um ein Programm zur Aufnahme mehrerer Spektren mit verschiedenen Background-Spektren und einem definierten zeitlichen Abstand zwischen den einzelnen Spektren. Zusätzlich kann die Eingabe der Anzahl der Spektren und der zu akkumulierenden Einzelaufnahmen nach dem Aufrufen des Programmes in Windows-Fenstern erfolgen (File-Name: scan.ab).

```

10    input "Wie viele Spektren sollen aufgenommen werden?", s
20    input "Wie viele Einzelaufnahmen sollen für jedes Spektrum akkumuliert werden?", a
30    input "Wie viele Sekunden sollen zwischen zwei Aufnahmen liegen?", t
40    dim aname(256)
        string aname = "cparms scans="
        for j=1 to a
            string $aname, 0
        next j
        driver $aname
90    driver "calibrate"
100   dim bname(256)
150   dim sname(256)
200   string bname = "cparms back=back000"
250   string sname = "scan spc000"
400   for i=1 to s
500   string $bname, 0
550   string $sname, 0
600   driver $bname
625   v=clock(0)
650   driver $sname
680   noshow
700   if not(clock(t)) goto 700
800   next i
900   end

```

'Erläuterung der einzelnen Zeilen:

'10 Eingabe der Anzahl der Spektren s, die aufgenommen werden sollen

```

'20   Eingabe der Anzahl der für jedes Spektrum zu akkumulierenden Aufnahmen a
'30   Eingabe der Zeitdauer t zwischen dem Aufnahmebeginn zweier Spektren
'40   Subroutine, die die Anzahl der für jedes Spektrum zu akkumulierenden Aufnahmen a an
      das FTIR weitergibt
'90   Kalibrieren des FTIR (sicherheitshalber, falls Parameter geändert wurden)
'100  Größe der String-Variablen für die Backgrounds festlegen
'150  Größe der String-Variablen für die Spektren festlegen
'200  Inhalt der String-Variablen für die Backgrounds festlegen
'250  Inhalt der String-Variablen für die Spektren festlegen
'400  Beginn der Schleife zur Aufnahme der in Zeile 10 festgelegten Anzahl an Spektren s
'500  Backgroundname bei jedem Durchgang um 1 am Ende erhöhen
'550  Spektrename bei jedem Durchgang um 1 am Ende erhöhen
'600  Anweisung an das FTIR, den benötigten Background zu laden
'625  Zurücksetzen der Timer-Uhr auf 0
      Starten der Uhr, unabhängig davon läuft das Programm aber bis zur Zeile 700 weiter
'650  Anweisung an das FTIR, das Spektrum aufzunehmen
'680  Anweisung, das aufgenommene Spektrum nicht auf dem Bildschirm anzuzeigen
      (Läßt man alle Spektren anzeigen, stürzt der Steuerrechner des FTIR's beim 30.
      Spektrum ab, da so viele Spektren nicht auf dem Bildschirm übereinander dargestellt
      werden können.)
'700  Anhalten des Programmes bis t Sekunden verstrichen sind
'800  Ende der Schleife
'900  Programmende

```

10.2.2 BACK.AB

Dieses Programm dient zur Aufnahme mehrerer Background-Spektren mit einem definierten zeitlichen Abstand zwischen den einzelnen Spektren. Zusätzlich kann man die Anzahl der Spektren und die Anzahl der zu akkumulierenden Einzelaufnahmen nach dem Aufrufen des Programmes in Windows-Fenstern eingeben (File-Name: back.ab).

```

10   input "Wie viele Spektren sollen aufgenommen werden?", s
20   input "Wie viele Einzelaufnahmen sollen für jedes Spektrum akkumuliert werden?", a
30   input "Wie viele Sekunden sollen zwischen zwei Aufnahmen liegen?", t
40   dim aname(256)
      string aname = "cparms bscans="
      for j=1 to a
        string $aname, 0
      next j

```

```
                driver $aname
90    driver "calibrate"
100   dim bname(256)
200   string bname = "scan back000"
300   for i=1 to s
350   v=clock(0)
400   driver "cparms scant0=bg"
500   string $bname, 0
600   driver $bname
650   if not(clock(t)) goto 650
700   next i
800   end
```

'Erläuterung der einzelnen Zeilen:

```
'10    Eingabe der Anzahl der Spektren s, die aufgenommen werden sollen
'20    Eingabe der Anzahl der für jedes Spektrum zu akkumulierenden Aufnahmen a
'30    Eingabe der Zeitdauer t zwischen dem Aufnahmebeginn zweier Spektren
'40    Subroutine, die die Anzahl der für jedes Spektrum zu akkumulierenden Aufnahmen a an
        das FTIR weitergibt
'90    Kalibrieren des FTIR (sicherheitshalber, falls Parameter geändert wurden)
'100   Größe der String-Variablen für den Background festlegen
'200   Text der String-Variablen festlegen
'300   Beginn der Schleife zur Aufnahme der in Zeile 10 festgelegten Anzahl an Spektren s
'350   Zurücksetzen der Timer-Uhr auf 0
        Starten der Uhr, unabhängig davon läuft das Programm aber bis zur Zeile 650 weiter
'400   Anweisung an das FTIR, die Spektren im Einstrahl-Modus aufzunehmen
'500   Spektrenname mit jedem Durchgang um 1 am Ende erhöhen
'600   Spektrum aufnehmen
'650   Anhalten des Programmes bis t Sekunden verstrichen sind
'700   Ende der Schleife
'800   Programmende
```

10.3 Gaussian-Input-Files

Um eine Berechnung in *Gaussian 98* durchführen zu können, benötigt man einen Input-File und einen File, der als Subroutine mit dem Befehl „qsub *Filename*“ auf einen Rechner des Hochschulrechenzentrums geschickt wird. Ein solcher Subroutine-File ist im folgenden exemplarisch dargestellt:

```
#!/bin/sh
#####
#
#
#
#
#
#####
#
#
#$ -l aix, g98, xlong
#$ -S /usr/bin/csh
#$ -o /import/w002/work/gaus_ct1/dqsg981.out
#$ -e /import/w002/work/gaus_ct1/dqsg981.err
#$ -notify
#$ -m ae
#$ -passwd
#####
#

setenv g98root /afs/software/sw-unix/gaussian-98/AIX
setenv GAUSS_EXEDIR /afs/software/sw-unix/gaussian-98/AIX/g98

setenv PATH
/local/bin:/usr/bin:/usr/ccs/bin:/usr/ucb:/usr/local/bin:/usr/local/bin/X11:/afs/hrzone.th-
darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-98/AIX/g98:/afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-
unix/gaussian-98/AIX/g98/local:/afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-
98/AIX/g98/extras:/afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-98/AIX/g98/bsd
setenv GAUSS_SCRDIR /import/w002/work/gaus_ct1

setenv LD_LIBRARY_PATH /afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-
98/AIX/g98/bsd:/afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-
98/AIX/g98/local:/afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-
98/AIX/g98/extras:/afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-
98/AIX/g98:/home/burg/g98/bsd:/home/burg/g98/local:/home/burg/g98/extras:/home/burg/g98:/u
sr/openwin/lib:/usr/ucblib

setenv GAUSS_ARCHDIR /afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-
98/AIX/g98/arch

setenv G98BASIS /afs/hrzone.th-darmstadt.de/software/sw-unix/gaussian-98/AIX/g98/basis

g98 </home/gaus_ct1/gaussian/kai1510a.gi >&/home/gaus_ct1/gaussian/kai1510a.go

#
#
#####
```

Zu diesem Subroutine-File gehört der Input-File kai1510a.gi, der im folgenden dargestellt ist. Das Ergebnis der Rechnung wird als Output-File kai1510a.go abgespeichert.

```
%mem=8MW
%rwf=/import/w002/work/gaus_ct1/kai1510a.rwf
%NoSave
%chk=/import/w002/work/gaus_ct1/kai1510a.chk
%NoSave
#hf/sto-3g scf=(direct) opt freq(ReadIsotopes)
```

Geoptimierung Methacrolein mit ^{18}O bei 300 Grad

```
O 1
O 0. 0. 0.
C 1.23 0. 0.
C 3.4085 1.15788 0.
C 1.8985 1.15788 0.
C 1.23 2.31576 0.
H 1.77 -0.935307 0.
H 3.77181 2.18555 -0.0000000898417
H 3.77181 0.644043 -0.889988
H 3.77181 0.644043 0.889988
H 1.77 3.25107 0.0000000817672
H 0.149997 2.31576 0.

573.15 1.0
18
12
12
12
12
1
1
1
1
1
1
1
```

Wichtig ist, daß man nach der letzten Zeile noch mehrere Return's eingibt, da *Gaussian* 98 ansonsten nach wenigen Rechenschritten ohne erkennbaren Grund die Simulation abbricht. Die mit # beginnende Zeile dient der Eingabe von Rechenmethode (HF), Basissatz (STO-3G) und der Spezifizierung, was berechnet werden soll (opt freq bedeutet Geometrieoptimierung mit anschließender Berechnung der Schwingungsfrequenzen). Durch den Befehl (ReadIsotopes) wird das Rechenprogramm angewiesen, Temperatur (573,15 K), Druck (1,0 atm) und die Isotope der einzelnen Atome (hier speziell ^{18}O) zu berücksichtigen. Gibt man hier nichts an, wird automatisch mit ^1H , ^{12}C und ^{16}O gerechnet. Im zentralen Teil des Input-Files erkennt man die XYZ-Koordinaten der einzelnen Atome. In dem Beispiel handelt es sich um Methacrolein. Für andere Rechenmethoden, Basissätze, Temperaturen, Drücke, Isotope und Moleküle müssen die entsprechenden

Zeilen des Programmes modifiziert werden. In der Tab. 10-1 sind noch einmal die XYZ-Koordinaten für Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein und Methacrylsäure angegeben, mit denen die jeweiligen Berechnungen durchgeführt wurden.

Tab. 10-1 XYZ-Koordinaten für die Berechnungen mit *Gaussian 98*.

Acrolein H 3.3411 0.5555 0. H 1.4166 0.5555 0. H 0.3434 1.9542 0. H 2.3789 3.3333 0. O 4.3034 2.2222 0. C 3.3411 1.6666 0. C 2.3789 2.2222 0. C 1.4166 1.6666 0.	Methacrolein O 0. 0. 0. C 1.23 0.0000000 0. C 3.4085 1.1578800 0. C 1.8985 1.1578800 0. C 1.23 2.3157600 0. H 1.77 -0.935307 0. H 3.77181 2.1855500 -0.0000000898417 H 3.77181 0.6440430 -0.889988 H 3.77181 0.6440430 0.889988 H 1.77 3.2510700 0.0000000817672 H 0.149997 2.3157600 0.
Acrylsäure H 4.345 0.5416 0. O 3.3828 1.0972 0. O 4.345 2.7638 0. C 3.3828 2.2083 0. H 2.4205 3.875 0. H 1.4583 1.0972 0. H 0.3472 2.2083 0. C 2.4205 2.7638 0. C 1.4583 2.2083 0.	Methacrylsäure O 0. 0. 0. O 1.949 -1.06521 0. C 1.334 0. 0. C 3.51251 1.15788 0. C 2.00251 1.15788 0. C 1.33401 2.31567 0. H -0.232245 0.931484 0.0000000814329 H 3.87582 2.18555 -0.0000000898417 H 3.87582 0.644043 -0.889988 H 3.87582 0.644043 0.889988 H 1.87401 3.25107 0.0000000817672 H 0.254008 2.31576 0.

10.4 Abkürzungsverzeichnis

E	Extinktion
$F(R_{\infty})$	Kubelka-Munk-Funktion, K/S (bzw. K&M)
I	am Detektor gemessene Strahlung nach dem Durchgang durch die Probe
I_0	am Detektor gemessene Strahlung nach dem Durchgang durch die Referenz
I^*	Primärstrahlung
I_n	Strahlungsfluß
J_n	Strahlungsfluß
K	Absorptionsmodul, cm^{-1}
M	spezifische Adsorbatmenge, K&M g m^{-2}
R	am Detektor gemessene, an der Probe gestreute Strahlung
R_0	am Detektor gemessene, an der Referenz gestreute Strahlung
R_{∞}	Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht, mit $R_{\infty} \in [0;1]$
Rg	Reflexionsgrad einer streuenden Schicht, mit $Rg \in [0;1]$
Rg'	Reflexionsgrad einer streuenden Schicht, mit $Rg' \in [0;1]$
S	Streumodul, cm^{-1}
T	Transmission, mit $T \in [0;1]$
$T_{\text{Katalysator}}$	Temperatur der Katalysatorschüttung, $^{\circ}\text{C}$
T_{Regler}	am Temperaturregler einzustellende Heizpatronentemperatur, $^{\circ}\text{C}$
X_S	Gesamtdicke einer streuenden Schicht, m
a	$\frac{S + K}{S}$
c	Konzentration, mol L^{-1}
d	Schichtdicke bei der Transmission, cm
i	Intensität einer nach unten gehenden Strahlung
j	Intensität einer durch Reflexion, Brechung und Beugung nach oben gehenden Strahlung
k_1	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $\text{mol s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
k_2	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $\text{mol s}^{-1} \text{Pa}^{-n}$
n	Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffes
p_{O_2}	Partialdruck des Sauerstoffes, Pa

p_R	Partialdruck der zu oxidierenden Substanz, Pa
r_1	Reaktionsgeschwindigkeit, mol s ⁻¹
r_2	Reaktionsgeschwindigkeit, mol s ⁻¹
t	Zeit, s
x_S	Dicke eines Teiles einer streuenden Schicht, m
z	$\frac{j}{i}$
Θ	Konzentration des katalytisch aktiven Sauerstoffes (Bedeckungsgrad)
$1-\Theta$	Anteil an reduziertem Katalysator
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, L mol ⁻¹ cm ⁻¹
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, cm ⁻¹
χ	absorbierter Strahlungsanteil
σ	gestreuter Strahlungsanteil
τ	durchgelassener Strahlungsanteil

Kai Krauß
Lohmühlstr. 54
63741 Aschaffenburg

Aschaffenburg, den 07.03.2000

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Kai Krauß)

Kai Krauß
Lohmühlstr. 54
63741 Aschaffenburg

Aschaffenburg, den 07.03.2000

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Kai Krauß)